Zur Kenntnis einiger Verfahren zur Verarbeitung vanadinarmer Erze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Erwin Friedländer
aus Kattowitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 7. 1932
Tag der Promotion: 7. 10. 1932.

Druck von Gebr. Hoffmann, Berlin-Charlottenburg, Schillerstraße 44

522

Referenten: Prof. Dr. A. Rosenheim

Prof. Dr. W. Schlenk

Meinen lieben Eltern.

gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Als im Jahre 1801 das Vanadium entdeckt wurde, waren auf lange Jahre hinaus die Eigenschaften und der Verwendungszweck dieses Stoffes völlig im Unklaren. Der Mexikaner del Rio entdeckte dieses Element in einem Bleierz von Zimapan und nannte es wegen seiner schön rot gefärbten Salze Erythronium. In Europa bekannt geworden ist es erstmalig durch einen Bericht, den Alexander v. Humboldt von seiner Forschungsreise aus an die Akademie der Wissenschaften in Paris sandte. Sefström[1]) fand im Jahre 1830 das Element wiederum in den Schlacken des Taberger Stabeisens, und da ihm die Entdeckung durch del Rio, sowie der Bericht A. v. Humboldts unbekannt waren, nannte er es in der Annahme, das Element erstmalig in Händen zu haben, Vanadium. Wöhler[2]) der es fast gleichzeitig mit Sefström fand, konnte die Identität mit dem von del Rio gefundenen Erythronium nachweisen.

Kurze Zeit darauf veröffentlichte Berzelius[3]) seine grundlegenden Arbeiten über das Vanadin und seine Verbindungen, und es ist erstaunlich, wie dieser Forscher eine so große Anzahl des zu so zahlreichen Verbindungen neigenden Elementes mit seinen verhältnismäßig primitiven Hilfsmitteln darstellen und aufklären konnte. Allerdings war es ihm nicht möglich, das metallische Vanadin darzustellen, und da er glaubte, in dem Vanadinoxydul VO das reine Element und in dem Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ das Vanadochlorid VCl_3 vor sich zu haben, in beiden Fällen also den Sauerstoffgehalt übersah, erteilte er der Vanadinsäure V_2O_5 die Formel VO_3. So stimmen seine Atomgewichtsbestimmungen mit unseren heutigen Werten nicht überein. Erste Zweifel an der Richtigkeit der Ber-

1) Sefström: Ann. Phys. (Pogg.) 21 (1831) 43—49.
2) Wöhler: „ „ „ 21 (1831) 49.
3) Berzelius: „ „ „ 22 (1831) 1—67.
„ Lehrb. d. Chem. 93—106 (1834); 726—740 (1835).

zeliusschen Angaben wurden durch die Arbeiten von Rammelsberg und Schabus [4]) geweckt. Diese Forscher fanden die Isomerie von Vanadinit mit Apatit und Pyromorphit. Infolgedessen glaubten sie, daß man das Vanadin der Gruppe des Phosphors zuordnen müsse und nicht der des Chroms und Molybdäns, wie es auf Grund der Berzelius'schen Arbeiten geschah.

In den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts konnte Roscoe [5]) das Element in ziemlich reiner Form darstellen und so alle Zweifel über die Gruppenzugehörigkeit beheben. Mit dieser Arbeit hatten zunächst die Bestrebungen, die eine rein wissenschaftliche Erkenntnis der Natur des Vanadins suchten, einen gewissen Abschluß erhalten. Die Gewinnung der für die wissenschaftlichen Untersuchungen benötigten geringen Mengen bereitete keine großen Schwierigkeiten, da das Element sehr verbreitet ist. Außer in vielen Mineralien, über die noch Näheres an anderer Stelle zu sagen ist, kommt es in der Asche von Pflanzen, Kohlen, in Meteoriten und auch in der Sonne vor.

Das Problem einer rationellen Gewinnung tauchte erst auf, als das Vanadin in größeren Mengen für technische Zwecke gebraucht wurde. Eine erste technische Bedeutung und somit ein größerer Verbrauch erwuchsen dem Vanadin während der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in der Anilinschwarzfärberei. Man machte sich bei diesem Verfahren die stark oxydierenden Eigenschaften der Vanadinsäure zu Nutze, um salzsaures Anilin bei Anwesenheit von Kaliumchlorat zu Anilinschwarz zu oxydieren. Mittlerweile ist man jedoch von diesem Farbstoff wegen seiner nicht genügend lichtechten Eigenschaften abgekommen. Für das seit den siebziger Jahren in steigendem Maße gebrauchte Vanadium hatte man zunächst in den basischen Konverterschlacken, die bei der Verarbeitung des Ooliths von Mazenay in den Creuzot-Werken abfielen, einen genügend leistungsfähigen Lieferanten. Der Gehalt an Vanadinsäure in diesen Schlacken betrug 1,9 %. Die Creuzot-Werke konnten jährlich 60 000 kg V_2O_5 erzeugen und waren die hauptsächlichsten Produzenten für Vanadinsäure.

4) Rammelsberg: Monatsber. Akad. Berlin 153—154 (1856); J. Schabus: Ann. Phys. (Pogg.). 100 (1857) 297—301.

5) Roscoe: Chem. N. 20, II (1869) 37—38.

Die größte Bedeutung erlangte das Vanadium in der Metallindustrie. Louis Thompson [6]) der sich die Zähigkeit des schwedischen Eisens durch den Gehalt an Vanadium erklärte, schlug 1863, um auch bei anderen Eisensorten ähnliche Eigenschaften zu erlangen, den Zusatz dieses Stoffes zum Eisen vor. Obwohl sich diese Absicht wegen des damals noch sehr hohen Preises des Vanadiums kaum verwirklichen ließ, hatte dieser Gedanke doch recht weitgehende Bedeutung und Folgen.

Als in den neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts größere Vanadinvorkommen entdeckt wurden, stellte Choubley [7]), sowie unabhängig von ihm Helouis [8]) Versuche über Vanadinstahl an, die jedoch kein besonders günstiges Resultat hatten. Arnold [9]) wiederholte 1900 und Guillet [10]) 1904 diese Versuche jedoch auf sehr systematischer vergleichender Grundlage und es gelang ihnen, die Bedeutung des Vanadinzusatzes zum Stahl aufzuklären. Diese besteht sowohl in einer entgasenden Wirkung, als auch in einer Verbesserung des Gefüges des Stahls. Das anschaulichste Bild von den Eigenschaften dieser Stahlsorten geben Zahlen von Pütz[11]).

V	C	Festigkeit	Elastizitäts-grenze	Dehnung	Kontraktion
		Stahlproben geschmiedet.			
0	0,05	29,9 kg	19,7 kg	28,6 %	64,0 %
0,68	0,15	55,7 kg	48,7 kg	16,1 %	74,0 %
		Stahlproben ausgeglüht.			
0	0,05	29,2 kg	13,2 kg	30,2 %	65,0 %
0,68	0,15	36,8 kg	23,5 kg	25,0 %	84,5 %

Es zeigt sich also, daß man die Stähle im Interesse der Dehnung ausglühen muß. Daß sich ein zu hoher Zusatz von Vanadium ungünstig auswirkt, ergeben die Zahlen von Guillet:

---

6) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 22 (1863) 380.
7) Choubley: Nicolardot, Le Vanadium.
8) Helouis: „ „ „
9) Mars: Die Spezialstähle.
10) Compt. rend. 138 (1904) 367—69; 139 p. 407—409 und Guillet: Les Alliages metalliques. Paris 1906.
11) Pütz: Metallurgie 3 (1905) 635.

V	C	Bruchfestigkeit	Elastizitätsgrenze	Dehnung
0,29	0,114	54,6 kg	49,2 kg	22,5 %
1,04	0,112	95,6 kg	61,8 kg	12,0 %
2,98	0,187	45,6 kg	29,5 kg	21,0 %

Da es ziemlich bedeutende Schwierigkeiten und Kosten verursacht, Vanadin rein darzustellen, und da überdies das Vanadiummetall einen ziemlich hohen Schmelzpunkt hat, wendet man das Vanadium in Form einer Ferro-Vanadinlegierung an, die für diesen Zweck möglichst arm an Kohlenstoff sein muß. Es gibt mehrere derartige Präparate, z. B. Amervan der American Vanadium Co. mit 27,5 % V, ferner von Goldschmidt, Essen, eine Legierung mit 25 % V. Außer den Stahlsorten, die nur einen Zusatz von Vanadium enthalten, gibt es Stahlsorten, die außerdem noch andere Zusätze enthalten. Diese Kompositionsstähle, die näher von Sankey und Schmidt[12]) (1904) untersucht wurden, enthalten neben Chrom und Mangan auch Vanadin. Sie übertreffen die gewöhnlichen Stähle, sowie selbst die Nickelstähle durch geringste Ermüdungserscheinungen, selbst bei starker Beanspruchung. Während ein gewöhnlicher Stahl nach 125 000 Biegungen brach, hielt ein Kompositionsstahl 5 000 000 Biegungen aus. Die Anwendung dieser hochwertigen Stähle ist daher überall angezeigt, wo es sich um höchste Beanspruchung handelt, wie z. B. bei Werkzeugen, Automobilfedern, Achsen, Kolben, usw. Bei Lokomotivkolben hat man die Erfahrung gemacht, daß die Lebensdauer der aus diesem Material gefertigten Kolben über das Doppelte gewöhnlicher Kolben betrug. Das anschaulichste Bild von der wachsenden Bedeutung dieser Stahlsorten geben die Produktionszahlen derselben:

im Jahre 1905 800 t
im Jahre 1911 50 000 t.

Mit diesem Verwendungszweck des Vanadiums ist jedoch seine Verwendbarkeit noch nicht erschöpft. Dennoch ist nicht zu verkennen, daß der Wert und die Bedeutung des anderweitig gebrauchten Vanadiums in jeder Hinsicht der Bedeutung in der Stahlindustrie weit nachsteht.

---

12) Sankey u. Schmidt: Mars, Die Spezialstähle.

Zunächst bestehen noch andere Verwendungsmöglichkeiten in der metallurgischen Technik. Kuprovanadin mit einem V-Gehalt von 3 % hat sich für Telefondrähte bewährt. Vanadinnickel, sogenanntes Platinoid, das 20—30 % V enthält, wird für Schmuckgegenstände verwendet. Bei der Bedeutung, die die Leichtmetalllegierungen heute in allen Zweigen der Technik besitzen, muß man auch das Vanalium erwähnen, eine Legierung von Aluminium mit Vanadium. Sie ist nur um 3 % schwerer als reines Aluminium, jedoch sehr resistent gegen die Einflüsse der Luft und des Seewassers. Dabei besitzt sie eine große Elastizität und Stabilität und läßt sich leicht bearbeiten. Erwähnenswert sind auch die Zusätze zu den Bronzen des Kupfers und Aluminiums, die eine wesentliche Steigerung der Bruchfestigkeit bewirken.

Cu	Zn	V	Bruchfestigkeit
70,0 %	30,0 %	—	29 kg
69,5 %	30,0 %	0,5 %	60 kg

Cu	Al	V	Bruchfestigkeit
95,0 %	5,0 %	—	33,0 kg
94,5 %	5,0 %	0,5 %	68,5 kg

Eine größere Anzahl von Verfahren und Patenten bezieht sich auf die katalytischen Eigenschaften des Vanadiums. So ist man in der Lage, die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O durch Vanadinsäure zu beschleunigen und hat so einen Ersatz für Platin-Asbest. Zur Oxydation von Anthracen und Anthrachinon kann man das Silbervanadat verwenden. Zur Darstellung höherer Oxyde, wie Chlorate und Perborate, ist Vanadinsäure geeignet; auch als Depolarisator in galvanischen Elementen findet sie neuerdings Verwendung. Von der reduzierenden Wirkung des Vanadochlorids VCl_2 macht man Gebrauch, um Salzsäure vom Arsen zu befreien. Leitet man in eine gesättigte salzsaure Lösung, die VCl_2 enthält, ungereinigtes, noch Arsenwasserstoff enthaltendes HCl-Gas, so scheidet sich das Arsen ab.

Ferner sind Versuche bekannt, die das Vanadin in die Glühlampentechnik einführen wollten. Größere Aussichten hatte nur das Vanadinkarbid, aus dem sich nach dem Sintern bei 2300° Glühfäden herstellen ließen. Das Vanadinkarbid erfuhr jedoch bei den

erforderlichen Temperaturen eine beträchtliche Zerstäubung und erwies sich daher für diesen Zweck als nicht sehr geeignet.

Nicht vergessen seien endlich Versuche über die Anwendung des Vanadins in der Medizin, die z. T. in derselben Richtung wie bei den anderen Vertretern dieser Gruppe des periodischen Systems sich bewegt. Es ist erklärlich, daß diese mannigfachen und im Laufe der Jahre immer wieder neu erschlossenen Anwendungen des Vanadiums sowie der dauernd steigende Bedarf an Vanadinstahl den Verbrauch an V beträchtlich steigen ließen. Während der Weltverbrauch 1909 noch 400 t an reinem V betrug, stieg er bis zum Jahre 1930 auf 1300 t.

Für diese Mengen mußte man sich natürlich nach geeigneten Ausgangsmaterialien umsehen. Die Creuzot-Werke, die aus ihren Schlacken 60 t Vanadium gewinnen konnten, wären nicht lange in der Lage gewesen, dem Weltbedarf Rechnung zu tragen. Demnach ist der gesteigerte Verbrauch an Vanadium nur nach Auffindung neuer Quellen möglich gewesen.

Das Vanadium ist, wie bereits erwähnt, sehr verbreitet. Es findet sich sowohl in eigentlichen Mineralien, als auch nur als accessorischer Bestandteil mancher Tone, Bauxite, Sandsteine, Kupfer- und Eisenerze. Im Rahmen dieser Arbeit seien nur die folgenden wichtigsten Vorkommen angeführt.

Als das wichtigste Vanadiummineral ist der Patronit anzusehen. Er wurde 1905 bei Minasragra in den Anden Perus gefunden und hat seinen Namen nach dem Entdecker Riza Patron. Dieses grünliche Sulfid von der Formel VS_3 wird in einer Höhe von 4800 m über d. M. gefunden. Um den Gehalt an Vanadinsäure anzureichern, röstet man es vor dem Transport ab. Nach Smith sind vor dem Abrösten 39,8 % VS_3, nach dem Rösten 58 % V_2O_5 enthalten. Der Besitz dieser Vorkommen befindet sich in Händen der American Vanadium Co. in Pittsburg. Die Gesellschaft läßt das abgeröstete Erz zur weiteren Verarbeitung nach ihrer Fabrik in Bridgeville (Pennsylvanien) bringen. Die Mengen betrugen

im Jahre 1907	1908	1910
351 t	1800 t	3130 t

die einen Wert von ca. 9,5 Mill. Mark hatten. Das in diesen Werken auf Ferrovanadium verarbeitete Endprodukt machte ca. 70 % der gesamten Weltproduktion aus.

An weiteren Vanadin-Mineralien wäre der Vanadinit zu nennen. Dieses Erz, ein chlorhaltiges Bleivanadat, $3Pb_3(VO_4)_2 . PbCl_2$, wird außer in Sierre Cordoba (Argentinien), Arizona, Mexiko, in Santa Marta bei Sevilla gefördert. Die Isomorphie mit Apatit erkannte schon Rammelsberg. Der Gehalt an Vanadinsäure beträgt ca. 8 %, wird aber gewöhnlich auf 14—24 % angereichert. Obwohl dieses Erz dem Patronit an Vanadinsäuregehalt bedeutend nachsteht, läßt es sich dennoch sehr gut aufarbeiten und hat auch deswegen Interesse, weil es durch sein Vorkommen in Spanien manchen europäischen Interessenten leichter zugänglich ist. Die Verwertung der in Santa Marta geförderten Erze erfolgt durch eine englische und französische Firma.

Der Gewinnung von Vanadium dient ferner der Roscoelith. Dieser vanadinhaltige Glimmer, der in Kalifornien gefunden wird, hat einen Gehalt bis 21 % Vanadinsäure. Eine Abart des Roscoelith ist der in Nord-Amerika gefundene sogenannte „Vanadiferous sandstone", der jedoch nur 4 % Vanadinsäure enthält. Seit dem Jahre 1906 wurden diese Erze in Newmire (Kolorado) durch die Vanadium Alloys Co. auf Eisenvanadat verarbeitet. Das Werk ging 1909 in den Besitz der Primos Chemical Co. über, die die Verhüttung auf 150 t monatlich steigerte.

Zu den wichtigsten Vanadin-Mineralien gehört ebenfalls der Carnotit. Dieses Kalium-Vanadium-Uranat

$$K_2O . 3U_2O_3 . V_2O_5 . 3H_2O,$$

hauptsächlich in Kolorado gefunden. ist in seinem Vanadingehalt sehr schwankend, nämlich 2 –13,5 % V_2O_5. Die Verarbeitung des Erzes, die zum größten Teile im Lande selbst erfolgt, erstreckt sich auch auf das Uran und Radium, was eine Steigerung der Rentabilität bedeutet. In Paradox-Valley wurden im Jahre 1911 ca. 1500 t gefördert; diese Menge ist aber noch im Steigen begriffen. Wie bereits angedeutet, kommt das Vanadium nicht nur in den eigentlichen Vanadin-Mineralien, sondern auch als accessorischer Bestandteil mancher Tone Bauxite, Sandsteine, Kohlen, Kupfer- und Eisenerze vor. Von diesen accessorischen Vorkommen haben die Asphalite von Yauli für die Vanadingewinnung die hauptsächlichste Bedeutung. Die Entdeckung dieser Vorkommen fällt in den Anfang der neunziger Jahre. 1895 übernahm als Konzessionsinhaberin die Société anonyme des mines de Yauli die Aus-

beutung der Lager, die sich 180 km von Lima entfernt in einer Höhe von 4600 m befanden. In der Asche dieser Kohlen sind noch 38 % Vanadinsäure enthalten. Man verbrannte also die Kohlen und ließ die Asche durch Lamas nach Callao befördern, von wo aus der weitere Transport erfolgen konnte. Es ist erklärlich, daß diese umständlichen Transportverhältnisse eine Rentabilität kaum zuließen. Die Ausbeutung dieser Vorkommen wurde nach mehreren Jahren noch von anderer Seite versucht, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Trotzdem ist nicht zu verkennen, daß diese Lager bei geeigneten Transportbedingungen eine nicht geringe Bedeutung hätten.

Wenn man nun nach Kenntnis der hauptsächlichsten Vanadinvorkommen sich der Frage der Gewinnung des Vanadiums aus diesen Stoffen zuwendet, so muß man sich vergegenwärtigen, daß man es hier mit ganz verschiedenartigen Ausgangsprodukten zu tun hat. Diese Verschiedenartigkeit bezieht sich nicht nur auf die chemische Natur, sondern, was von nicht untergeordneter Bedeutung ist, auch auf den Gehalt an V_2O_5 bzw. V_2O_3. Diese Tatsachen haben nun zur Folge, daß man nicht mit einem universellen Aufschlußverfahren in jedem Falle den günstigsten Effekt erzielen kann, und daß man nicht von Verfahren, die sich bei reichen Erzen bewähren, denselben Erfolg wie bei armen erwarten kann. Als das Vanadin zu Anfang der siebziger Jahre in verhältnismäßig geringer Menge und in ziemlich umständlichen Verfahren hergestellt wurde, war der hohe Preis von 650 Mark pro engl. Pfund Ammonvanadat durch die relative Seltenheit und das nicht sehr große Angebot zu erklären. Schon zu Ende des Jahrzehntes auf der Pariser Weltausstellung wurde Kaliumvanadat aus Joachimsthal für 90 Frs. pr. Kilo angeboten, und die Creuzot-Werke konnten es zum gleichen Preise liefern. Jede Erschließung neuer Vorkommen, die, wie bereits ausgeführt, nun in rascher Folge durchgeführt wurde, brachte eine Reduktion des Preises, und in besonders starkem Maße, als im Jahre 1906 die American Vanadium Co., die größte Vanadium-Produzentin, ihre vanadinreichen peruanischen Patronit-Lager auszubeuten begann. Es setzte ein heftiger Preiskampf ein, der schließlich zu dem heutigen Preise von RM 26,25*) führte.

*) pro kg einer 60 %igen Ferro-Vanadin-Legierung.

Bei diesem Bestreben, möglichst leistungsfähig zu sein, mußte man neue Produktionswege einschlagen. Das Ziel war auch ein anderes geworden. Es kam nicht mehr darauf an, möglichst reines Ammonvanadat oder Vanadinsäure zu erhalten, wie es zu wissenschaftlichen Zwecken gebraucht wird, sondern vielmehr ein technisches Produkt, eine Legierung mit möglichst hohem Vanadinsäuregehalt. Damit war auch eine Vereinfachung des Produktionsprozesses gegeben, und schließlich sah man zunächst auch davon ab, arme Vorkommen, wie z. B. die Creuzot-Schlacken, zu verarbeiten. Man bemühte sich vielmehr um vanadinreiche Erze, um diesen naturgegebenen Vorsprung auszunützen. Ein großer Raubbau an den reichen Vorkommen war die Folge. Nur die Widerstände, die sich diesem entgegenstellten, sowie der Umstand, daß manchen Produzenten, z. B. in Europa, nicht die wertvollsten Vorkommen zur Verfügung standen, zwangen dazu, auch ärmere Vorkommen durch Prozesse, die diesen speziell angepaßt sind, zu verwerten. Die Schwierigkeit der Vanadingewinnung war jedoch noch durch einen anderen Umstand charakterisiert. Während das amphotere Verhalten das Vanadiums in seinen verschiedenen Oxydationsstufen Säuren oder Basen gegenüber Schwierigkeiten in der Wahl des Aufschlußmittels verursacht, macht sich das Fehlen geeigneter unlöslicher Verbindungen des Vanadiums bei der Trennung von anderen Metallen und bei der Abscheidung sehr erschwerend bemerkbar. Es lag nahe, sich zu diesem Zwecke der Erdalkali- oder Bleiverbindungen des Vanadiums zu bedienen, die, wenn auch nicht unlöslich im Sinne der quantitativen Analyse, so doch eine technisch befriedigende Abscheidung ermöglichen würden. Es entstehen jedoch hierbei neue Schwierigkeiten durch die Anwesenheit von Schwefelsäure, auf die wiederum kaum ganz verzichtet werden kann.

Um nun ein Bild von den chemischen Verhältnissen und Möglichkeiten der Vanadingewinnung zu erhalten dürfte es zweckmäßig sein, die wichtigsten Verfahren zu erörtern. Die Anzahl der Methoden ist ziemlich groß und die Gesichtspunkte, unter denen man sie besprechen kann, sind auch mannigfache. Eine dieser Möglichkeiten wäre eine Einteilung, je nachdem, ob es sich um eine direkte Naßextraktion oder einen Schmelzprozeß handelt. Die Extraktion wiederum kann saurer oder basischer

Natur sein. Der Schmelzprozeß hingegen kann oxydierend, reduzierend oder mit kaustischen Alkalien erfolgen.

Wenn in dieser kurzen Uebersicht auch die ältesten Methoden von Wöhler und anderen angegeben werden, so geschieht dies lediglich aus dem Grunde, um die verschiedenartigen Möglichkeiten besser erörtern zu können, und ferner um zu zeigen, in welcher Weise sich die Verfahren der fortschreitenden Tendenz von der Herstellung wissenschaftlicher Präparate zur ökonomischen Darstellung technischer Produkte anpaßten. Zunächst mögen die älteren Verfahren angeführt werden und dann die neueren, die Gegenstand eines technischen Prozesses sind.

Ausgehend vom Vanadinit extrahierte Wöhler [13]) mit Salpetersäure, versetzte mit Ammoniak und leitete dann Schwefelwasserstoff ein. Die ausgefällten Sulfide wurden abfiltriert und die Lösung, die die Sulfovanadate enthielt, durch Schwefelsäure zersetzt. Die Sulfide konnte man rösten oder noch durch weitere Umsetzungen reinigen, indem man schließlich das Vanadium als Ammonvanadat zur Abscheidung brachte. Ferner extrahierte Wöhler das Erz mit Salzsäure und Alkohol. Die V_2O_4 enthaltende Lösung wurde mit Aetznatron versetzt, durch Einleiten von Chlor das Vanadyl zu Vanadat oxydiert, das durch Salmiak als NH_4VO_3 abgeschieden wurde.

Classen [14]) extrahierte vanadinhaltigen Magnetit mit Schwefelsäure, dampfte zur Trockene und schmolz den Rückstand mit Soda und Schwefel.

Norblad [15]) ging von vanadinhaltigen Schlacken aus, die er mit Schwefelsäure extrahierte. Nach der Neutralisation mit Eisen wurde die Hauptmenge des Ferrosulfates durch Eindampfen abgeschieden. Den getrockneten Rückstand kann man wiederum mit Soda, Schwefel oder Soda und Salpeter schmelzen.

Petersen [16]) extrahiert mit Salzsäure vanadiumhaltige Schlakken, reduziert mit Eisen zu dreiwertigem Vanadium und fällt dann durch Zusatz von Essigsäure, Natriumacetat und Natriumphosphat

13) Wöhler: Mineralanalyse Göttingen 1861.
14) Classen: Am. Chem. J. 8 (1886) 437.
15) Norblad: J. B. 221—222 (1875).
16) Petersen: J. pr. Ch. (2) 40 (1889) 44—62, 193—201, 271—96.

die Phosphate der Metalle. Diese Fällung wird entweder mit Soda oder Pottasche geschmolzen, und aus der mit Wasser extrahierten Lösung wird nach Ansäuern mit Essigsäure das Ammondivanadat oder durch Zusatz von Kaliumchlorid das Kaliumdivanadat abgeschieden.

Auch Witz und Osmond [17]) gingen bei Aufarbeitung der Creuzot-Schlacken in großem Maßstabe in ähnlicher Weise vor. Sie extrahierten mit Salzsäure und fällten das Vanadium durch Natriumphosphat. Diese vanadinreiche Fällung wurde entweder direkt verkauft oder auf Ammonvanadat in bekannter Weise verarbeitet.

Giesecke [18]) gewann Vanadium aus der Joachimsthaler Pechblende. Extrahiert wurde mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Nachdem durch Soda Eisenvanadat und Arseniat gefällt und durch Aetzkali wieder gelöst war, wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wurde Vanadinsulfid und Arsensulfid fraktioniert gefällt. Die Weiterverarbeitung des Vanadinsulfids konnte in bekannter Weise erfolgen.

Es folgen nun die Methoden, die auf einem alkalischen Aufschluß beruhen. Zunächst wäre das Verfahren von Beauvallet zu erwähnen, der gebrannten Ton nach dem Zerkleinern mit Sodalösung kocht. Nach Ansäuern und Versetzen mit Ammoniak und Schwefelammon fällt Kieselsäure und Tonerde. Aus der entstandenen Oxysulfosalzlösung wird das Vanadinsulfid durch Säure gefällt. Möglich wäre es auch, aus der Sodalösung die Kieselsäure und Tonerde durch Kochen mit Salmiak und darauf das Vanadium durch Tanninlösung zu fällen. Diese Fällung kann auf Vanadinsäure verglüht werden. Bei den übrigen älteren Methoden erfolgt der alkalische Aufschluß nur unter gleichzeitigem Schmelzen.

Zu erwähnen wäre hier zunächst Wöhlers Gewinnung von Vanadium aus Brauneisenstein. Dieser wird mit Salpeter geglüht und das entstandene Kaliumvanadat mit Wasser extrahiert. Die Gewinnung von Vanadin aus dieser Lösung kann entweder durch Zusatz von Salmiak in Form von Ammonvanadat erreicht werden, oder, indem man die alkalische Lösung schwach mit Salpetersäure

17) Witz u. Osmond: Compt. rend. 95 (1882) 42.
18) Giesecke: J. pr. Chem. 55 (1852) 445.

ansäuert, zur Fällung der Kieselsäure und Tonerde mit Ammoniak versetzt und aus dem Filtrat durch Bariumchlorid das Vanadin fällt. Diese Fällung wird mit Schwefelsäure zersetzt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammoniak und Salmiak Ammonvanadat abgeschieden.

Lindemann [19]) geht von Bohnerz aus. Das gut zerkleinerte Material wird mit gleichen Teilen Natron und Salpeter geschmolzen und dann mit Wasser ausgelaugt. Der einfachere Weg zur Weiterverarbeitung wäre, in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff einzuleiten und aus ihr mit Säuren Oxysulfid abzuscheiden. Die andere Möglichkeit wäre, die alkalische Lösung durch Abdampfen mit Salzsäure von der Kieselsäure zu befreien, wieder mit Salzsäure aufzunehmen und zur Fällung des Arsens Schwefelwasserstoff einzuleiten. Aus der nur schwach sauren Lösung kann durch Barium Vanadium, Aluminium und Chrom abgeschieden werden. Zur Trennung des Vanadiums von den übrigen Bestandteilen wird wieder mit Salzsäure gelöst und das Barium durch Schwefelsäure gefällt. Zu dem Filtrat wird Kaliumchlorat zugesetzt, das das Vanadin zu fünfwertigem oxydiert. Aluminium und Chrom werden durch Ammoniak und Ammonphosphat gefällt. Aus der Lösung wird das Vanadium durch Salmiak abgeschieden.

Zur Gewinnung des Vanadiums aus Schlacken kann man nach Sefström [20]) verfahren, indem man die Schlacken mit Salpeter und Soda schmilzt. Man laugt aus, fällt das Vanadin durch Barium und zersetzt die Fällung durch Schwefelsäure. Der getrocknete Filtratrückstand wird mit Natronlauge und Chlor oder mit Soda und Salpeter in Natriumvanadat umgewandelt. Daraus gewinnt man wiederum Ammonvanadat durch Zusatz von Salmiak.

Patera [21]) gewann aus den Joachimsthaler Pechblenden Vanadium, indem er mit Soda und Salpeter röstete. Uran wurde dadurch unlöslich. Aus dem wasserlöslichen Extrakt kann man Vanadium mit Salmiak abscheiden, oder, ebenfalls nach Patera, indem man das alkalische Filtrat schwach mit Salzsäure ansäuert, mit Gerbstoff versetzt und wiederum mit Soda neutralisiert. Das

19) Lindemann: Quant. Best. d. V, Goslar 1878.
20) Sefström: Ann. Chem. u. Ph. 41 (1842) 345; 78, (1851) 125.
21) Patera: Oe. J. f. Berg- u. Hüttenw. Nr. 31 (1856).

ausfallende gerbsaure Vanadium wird verglüht. Es enthält aber immer noch W, Mo, U, As und Si. Bei sehr arsen- und molybdänhaltigen Erzen röstete Patera mit Kalk.

Forchhammer [22]) gewann Vanadium aus Ton, indem er diesen mit Salpeter glühte, mit Wasser auslaugte und die Lösung mit Salmiak und Schwefelnatrium kochte. Das ausfallende Chrom und etwas Vanadium wird abfiltriert. Aus der Lösung wird Vanadin durch Essigsäure als Sulfid gefällt.

Von älteren Verfahren wäre noch das von l'Hote [23]) zur Gewinnung von Vanadium aus Vanadinit zu erwähnen, der das Mineral bei 300° im Chlorstrom erhitzt. Dabei destilliert Vanadinoxychlorid, $VOCl_3$, über, das, durch Wasser zersetzt, Vanadinsäure ergibt.

Ein anderes Verfahren zur Gewinnung von Vanadium aus Vanadinit wurde von Wöhler in der Weise durchgeführt, daß er dieses Erz durch Schmelzen mit Bisulfat aufschloß.

Nachdem nun die wichtigsten älteren Methoden zur Gewinnung von Vanadinsäure beschrieben sind, können wir uns den neueren Verfahren zur Gewinnung von Vanadiumverbindungen nach derselben Einteilung zuwenden.

Ohly [24]) nimmt die Aufarbeitung von Carnotit auf saurem Wege vor. Die Extraktion kann mit Salz-Salpeter oder Schwefelsäure erfolgen. Zu der sauren Lösung wird zur Abscheidung des Vanadins Salmiak zugegeben. Die Abscheidung von saurem Ammonvanadat aus saurer Lösung dürfte jedoch nicht sehr vollkommen sein.

Fleck, Haldane und Lyman [25]) zufolge wird Carnotit mit Schwefelsäure ausgekocht. Um die Lösung anzureichern, wurde sie noch mit frischem Erz in Berührung gebracht. Ein zu hoher Kalkgehalt bei nicht mehr genügender Säurekonzentration bewirkte jedoch ein vorzeitiges Ausfallen von Vanadinverbindungen. Die vanadinhaltige Lösung wurde mit schwefliger Säure reduziert und dann so lange Kalk zugesetzt, als noch kein Vanadin oder Eisen

22) Forchhammer: Overs. over K. Danske Selsk. 88 (1864).
23) L'Hote: Compt. rend. 101 (1885) 1151.
24) Ohly: Oe. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 232.
25) Fleck, Haldane u. Lyman: C. I (1910) 1580.

fällt. Von dem ausgeschiedenen Gips wird abfiltriert und genügend Kalk zur vollständigen Fällung der Metalle zugesetzt. Diese wird in der Kälte mit schwefliger Säure extrahiert, wobei Eisen, Uran und Vanadium in Lösung gehen. Beim Kochen scheidet sich das Uran in Form von UO_2SO_3 ab. Vanadium und Eisen können wieder durch Kalk gefällt werden.

Eine große Bedeutung kommt dem von Saklatvalla [26]) angegebenen Verfahren zu, nach dem die American Vanadium Co. arbeitet und das sich für die verschiedensten Erze eignen soll. Es wird mit Schwefelsäure ausgelaugt, abfiltriert, und nach dem Abstumpfen mit Soda ein starkes Oxydationsmittel zugesetzt. Beim Kochen scheidet sich ziemlich reine $V_2O_5 . n$ aq. ab. Die Abscheidung des Vanadins geht hier auf ziemlich einfache Weise vor sich und beruht darauf, daß schwach saure Lösungen das wahrscheinlich kolloidal gelöste V_2O_5 beim Kochen ausfallen lassen. Der Prozeß wird jedoch in seiner Vollkommenheit dadurch beeinträchtigt, daß das V_2O_5 beim einfachen Kochen in nicht befriedigender Quantität fällt und daher eine kompliziertere Aufarbeitung der noch vanadinhaltigen Laugen notwendig macht. Nachdem nun die wichtigsten sauren Verfahren beschrieben wurden, können wir uns der größeren Zahl der alkalischen Verfahren zuwenden.

Das Verfahren von Helouis [27]) wurde hauptsächlich zur Verarbeitung der Aschen von Yauli angewandt. Diese wurde mit Natronlauge gekocht, mit Salpetersäure neutralisiert und eingedampft. Kieselsäure bleibt unlöslich zurück. Die Tonerde wurde nach Wiederaufnehmen mit Wasser durch Ammoniak gefällt. Durch Salmiak wurde Ammonvanadat ausgefällt.

De Lucio [28] hat ein Verfahren ausgearbeitet, das sich besonders für Materialien eignet, in denen das Vanadium als V_2O_5 vorkommt, wie es meistens nach dem Abrösten der Fall ist. Man extrahiert in der Wärme mit einem Ueberschuß von Natriumhypochlorit. Die Lösung wird mit Chlorkalk behandelt, wobei das Vanadium ausfällt. Die Hypochloritlösung die hierbei regeneriert wird, kann man noch weiter verwenden.

26) Saklatvalla: D. R. P. 266 v. 12. 3. 1912.
27) Helouis: Nicolardot, Le Vanadium, p. 63.
28) De Lucio: V. St. P. 863, 076.

Haynes und Engle[29]) benutzten zur Extraktion Sodalösung. Das hat zunächst den Nachteil, daß nur Vanadium, das in fünfwertiger Form vorliegt, gut gelöst wird, während dreiwertiges Vanadium kaum gelöst wird. Aus der Lösung fällt man etwa vorhandenes Uran in der Hitze mit Natronlauge, während man aus diesem Filtrat das Vanadium durch Kalk oder Eisen abscheiden kann. Bei diesem Verfahren ist nicht zu übersehen, daß die Fällung des Urans mit Natronlauge immer Vanadin enthält, was zu einer Verschlechterung der Ausbeute führt.

Diese Nachteile sollen die Verfahren von Bleeker[30]) beheben, der aus der vanadinhaltigen Sodalösung unter Anwendung von Eisen- oder Nickelanoden das Vanadium elektrolytisch abscheidet. Ziemlich umständlich erscheint das Verfahren, das ebenfalls von Bleeker empfohlen wird, zur gleichzeitigen Gewinnung von Radium und Vanadium aus dem Carnotit. Zunächst wird mit Natronlauge extrahiert. Hierbei geht nur das fünfwertige Vanadium in Lösung, Uran hingegen bleibt zurück. Das zurückgebliebene Erz wird mit Salzsäure neutralisiert und dann mit Sodalösung unterhalb 90° digeriert. Dabei geht das Uran in Lösung und kann aus ihr mit Natronlauge gefällt werden. Nunmehr werden Radium und Barium mit 8 %iger Salzsäure und der Rest des Vanadiums mit 10 %iger Schwefelsäure extrahiert. Die vanadinhaltigen Filtrate werden vereinigt, angesäuert und das Vanadium mit Bleisulfat gefällt. Es ist sehr fraglich, ob das Vanadin auch aus schwach sauren Lösungen durch Bleisulfat genügend gefällt werden kann.

Eine größere Bedeutung kommt dem Prozeß von Fischer[31]) zu. Dieses Verfahren ist hauptsächlich zur Aufarbeitung carnotitarmer Sande gedacht. Die Extraktion geschieht mit Natronlauge. Das Bedeutsame des Verfahrens liegt jedoch darin, daß Fischer der Eigenart armer, vanadinhaltiger Erze besonders Rechnung trug, indem er der chemischen Aufarbeitung eine mechanische vorangehen ließ, deren Ziel eine Abscheidung des tauben Gesteins von dem vanadinhaltigen war und dessen Konzentration im Verhält-

29) Haynes u. Engle: V. St. P. 808, 839; C. I (1910) 1580.
30) Bleeker: V. St. P. 1,050, 796.
31) Fischer: Met. and Chem. Eng. 10 (1913) 469, 356.

nis 1:3. Dieses Vorgehen hatte den Erfolg, daß statt 65 % Vanadin-Ausbeute aus dem rohen Erz 95 % Ausbeute auf dem aufgearbeiteten erzielt wurden. Da die meisten vanadinhaltigen Vorkommen im Verhältnis zu ihren übrigen Bestandteilen nur sehr wenig Vanadium enthalten und dieser durchschnittlich 75 % betragende Ballast einen unökonomischen Chemikalienverbrauch zur Folge hat, so kommt diesem Prinzip allgemeinere Bedeutung zu. Die natronalkalische Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisiert und das Vanadium durch Ferrosulfat als $Fe(OH)_3 . V_2O_4 . aq.$ gefällt.

Eine größere Anzahl von Verfahren arbeitet durch Rösten mit Alkalien. Die Vanadium Alloys Co. röstet mit einem Gemisch von Soda und Salpeter. Da jedoch auf diese Weise sehr viel Kieselsäure aufgeschlossen wurde, wurde später Kochsalz und Salpeter angewandt. Nach dem Auslaugen wird mit Ferrosulfat gefällt.

Bleeker [32]) wendet nicht Salpeter und Kochsalz, sondern Soda oder Aetznatron und Kochsalz an. Da die Fällung von Vanadium erhebliche Schwierigkeiten verursacht, schlägt Bleeker die elektrolytische Ausfällung an Eisenanoden vor.

Handy [33]) schlägt zur Gewinnung von Vanadium aus abgeröstetem Patronit Schmelzen mit Natriumchlorid, -sulfat, etc. vor, wobei die Vanadinsäure die flüchtigen Säuren austreibt und Natriumpyrovanadat zurückbleibt. Nach dem Auswaschen kann man die Vanadinsäure durch Schwefelsäure abscheiden. Auch mit Eisen-, Calcium- und Bariumsalzen kann das Vanadin ausgefällt werden.

Gin [34]) empfiehlt, den Patronit mit Natriumsulfat und Kohle zu schmelzen, wobei sich Sulfovanadat bildet. Dieses kann man entweder mit Säuren zersetzen oder durch Einleiten von Luft zu Vanadat oxydieren.

Nach Herrenschmidt [35]) erfolgt die Verarbeitung des Vanadinits von Santa Marta am besten durch Schmelzen mit Soda und Kohle. Die ausgeschmolzenen Metalle werden abgetrennt und die Schlacke oxydierend geschmolzen. Nach dem Auslaugen wird zu der Lösung, die fast nur Vanadium und Kieselsäure enthält, Vanadium-

32) J. Locke: Am. Chem. J. 20 (1898) 373; C. II (1898) 172.
33) Hundy: V. St. P. 831, 280.
34) Gin: Trans. Am. El. -Chem. Soc. 16 (1909) 424.
35) Herrenschmidt: Metallurgie 1 (1904) 524.

chlorid oder -sulfat, das man bei einer früheren Darstellung gewonnen hat, zugesetzt, wodurch die Kieselsäure ausgefällt wird. Aus der stark konzentrierten Natriumvanadatlösung kann man durch Schwefelsäure Vanadinsäure ausfällen.

Aehnlich ist das Verfahren von Gin [36]). Der Vanadinit wird zunächst mit Kohle geschmolzen. Die vanadinhaltige Schlacke wird nach dem Mahlen zur Oxydation im elektrischen Ofen erhitzt unter Zusatz von Salpeter. Es wird mit Wasser ausgelaugt und Tonerde und Kieselsäure durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Das Vanadat wird durch Salmiak abgeschieden.

Das Verfahren von Perret [37]), hauptsächlich zur Verarbeitung von Vanadinit gedacht, schmilzt zunächst das Mineral mit Kohle, um die Metalle abzuscheiden. Die Schlacke wird unter reichlichem Sodazusatz geschmolzen und ausgelaugt. Die Trennung der Kieselsäure erfolgt, wie bei Herrenschmidt, durch Zusatz von Vanadinsulfat. Darauf erfolgt die Abscheidung des Vanadiums durch Schwefelsäure, nachdem vorher die Lauge nochmals mit Hypochlorit oxydiert wurde. Neu ist die Perret'sche Methode, die Kieselsäure durch Aluminiumsalze ausfällt. Die weitere Verarbeitung erfolgt in bekannter Weise.

Nachdem nun die wichtigsten alkalischen Schmelzaufschlüsse beschrieben sind, wären noch einige Verfahren zu erwähnen, die auf dem Schmelzen mit Bisulfat oder chlorierendem Rösten beruhen.

Gin [38]) trägt in geschmolzenes Bisulfat Vanadinit oder die bei der Bleigewinnung erhaltene Schlacke ein und extrahiert mit Wasser. Zur Trennung des Vanadiums werden mit Natriumsulfid die Metallsulfide abgeschieden und aus dem gebildeten Sulfosalze das Vanadium durch Säuren gefällt.

Perret scheidet aus der in derselben Weise gewonnenen Lauge das Vanadin durch Salmiak ab.

Das Rösten im Chlorstrom ist wohl noch nicht als technischer Prozeß durchgeführt. Gin stützt sich auf die Umsetzung

$$V_2O_5 + 2\,FeCl_3 = VOCl_3 + Fe_2O_3$$

und erhielt das Erz mit Ferrosulfat und Magnesiumchlorid.

36) Gin: Z. angew. Chem. (1909) 1268.

37) Perret: D. R. P. 264 373.

38) Gin: Trans. Amer. El. -Chem. Soc. 16 (1909) 393.

Jannasch und Harwood [39]) haben das Vanadium aus Vanadinit mittels Tetrachlorkohlenstoff verflüchtigt. Auch Versuche mit Phosgen sind bekannt, doch haben sie sich bis jetzt nicht in der Technik eingeführt.

Mit dieser kurzen Beschreibung der hauptsächlichsten Verfahren zur technischen Gewinnung von Vanadinverbindungen kann diese Einleitung abgeschlossen werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst in ihrem theoretischen Teil mit Untersuchungen über die Fällbarkeit des Vanadiums aus seinen Lösungen und im Zusammenhange damit mit verschiedenen Sulfosalzen des Vanadiums mit Eisen, Aluminium und Chrom in manchen Mineralien und die Art der gegenseitigen Bindung dieser Elemente. Im praktischen Teil wurden verschiedene Aufschlußverfahren von argentinischen vanadinarmen Vorkommen ausgeführt.

39) Jannasch u. Harwood: J. pr. Chem. 80 (1909) 127.

Experimenteller Teil.

Einleitung.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, sind die bisher verwandten Verfahren zur Gewinnung des Vanadiums hauptsächlich für vanadinreiche Erze ausgearbeitet worden, d. h. für solche, die einen Gehalt von mindestens 5 % Vanadinsäure aufweisen und auch eventuell mechanisch, worauf noch später zurückgekommen wird, auf einen Gehalt von ungefähr 10 % V_2O_5 angereichert werden können.

Wie ebenfalls schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist das Vanadium in feinster, nicht abbauwürdiger Verteilung in zahlreichen Mineralien außerordentlich verbreitet, während die Anzahl an in obigem Sinne abbauwürdigen Vorkommen eine verhältnismäßig sehr geringe ist. Da der technische Bedarf an Vanadium außerordentlich gestiegen ist, so ist es eine schon vielfach gestellte der Untersuchung würdige Aufgabe, noch Erze mit einem Gehalt von annähernd 1 % V_2O_5 rentabel zu verarbeiten und aus ihnen, wenn auch nicht reine Vanadinverbindungen, so doch auf Ferro-Vanadin zu verarbeitende Produkte zu erhalten, die diesem Zwecke entsprechend möglichst frei von Arsen, Phosphor und auch Silicium sein müßten.

Für einen solchen Zweck können als im technischen Sinne rentabel von den zahlreichen in der Einleitung aufgeführten Schmelzprozessen keine berücksichtigt werden, da die bei solchen armen Erzen notwendigen großen Wärmemengen jede Rentabilität ausschließen würden. Es kommen deswegen hier in erster Linie nasse Extraktionsverfahren in Frage, und die Verhältnisse liegen hierbei gerade umgekehrt wie bei den vanadinreichen Erzen. Bei diesen kann man durch die Schmelzmethode sofort eine V_2O_5-reiche Schmelze erhalten, die zur Darstellung reiner Vanadate geeignet ist, während bei den nassen Verfahren zunächst eine vanadin-

arme Lauge erhalten wird, die durch wiederholte Benutzung für neue Chargen in ihrem Gehalt an Vanadium angereichert werden kann.

Es kommen zur nassen Extraktion entweder saure Laugungen in Frage, bei denen man, der Natur des Vanadiums entsprechend, hauptsächlich Schwefelsäure anwendet, oder alkalische Laugen, bei denen man, den Neigungen des Vanadiums entsprechend, ähnlich zusammengesetzte Sulfosalze wie das Arsen zu bilden, hauptsächlich schwefelalkalische Laugen bevorzugen wird.

Diese Betrachtungen veranlaßten vor Ausführung der technischen Versuche einige Vorstudien. Es war zunächst zu ermitteln, ob es möglich sein würde, aus sauren vanadinhaltigen Laugen, eventuell nach vorheriger annähernder Neutralisation, die Vanadate als unlösliche Salze niederzuschlagen. Ferner war festzustellen, ob bei dem schwefelalkalischen Aufschluß V_2O_5 als Sulfovanadat oder Oxysulfovanadat leicht in Lösung ging, und dazu mußten Zusammensetzung und Entstehung einiger Sulfovanadate studiert werden. Endlich hatte sich im Laufe der im letzten Teile beschriebenen Versuche noch folgende Frage ergeben. Aus einem argentinischen Erze, das neben Bleiglanz und Vanadinit, die makroskopisch schon erkennbar waren, in der Hauptsache Silikate enthielt, war durch Schwefelalkalien ein Teil der Vanadinsäure nicht extrahierbar, sondern blieb mit den Silikaten stets zurück. Es wurde nun die Möglichkeit erwogen, daß ähnlich wie bei den Phosphoriten und anderen Phosphaterzen, bei denen ein Gehalt an Aluminium und Eisen die Verarbeitung auf Superphosphat mit einem Höchstgehalt an löslicher Phosphorsäure stört, auch hier eventuell die Anwesenheit von Vanadaten des Aluminiums und Eisen (III) die Schwierigkeiten verursachte. Da über die Existenz derartiger Salze in der Literatur bestimmte Angaben nicht vorhanden sind, so wurde die Einwirkung von Aluminium und Eisen (III), und auch ergänzend von Chrom (III) — diese kamen allerdings für das technische Problem nicht in Frage — in besonderen Versuchen studiert.

I. Ueber die Fällbarkeit von Vanadaten als schwerlösliche Salze.

Im Bestreben, die Vanadinsäure analytisch in Gestalt schwer löslicher Salze aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung abzuscheiden, sind die Löslichkeiten mancher schwer löslichen Vana-

date schon frühzeitig untersucht worden, ohne daß moderne exakte Methoden angewandt sind. Am längsten ist die Fällung des Vanadins als Ammonvanadat bekannt, dessen Schwerlöslichkeit selbstverständlich noch durch die Anwesenheit anderer Ammoniumsalze, wie z .B. Ammoniumchlorid, erhöht wird. Immerhin hat diese Methode, die schon von Berzelius [40]) angewandt war, bei späterer Nachprüfung die in sie gesetzten Erwartungen nicht befriedigt. Genaue Messungen über die Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen liegen nicht vor. Nur Ditte [41]) machte die ungenaue Angabe, daß kaltes Wasser 10 g des Salzes pro Liter löst und kochendes Wasser 63 g, wobei sich jedoch das Salz zersetzte. Die von Hauer [42]) für diese Fällung angegebene und von Ditte später etwas modifizierte Methode ergab bei der Reproduktion durch Holverscheit [43]), daß das Ammonvanadat zur quantitativen Abscheidung der Vanadinsäure nicht dienen kann, da bei der Anwendung der Hauer'schen Methode Verluste von 0,45 % bis 1,5 %, und bei Anwendung derjenigen von Ditte Verluste von 1—5 % nicht zu vermeiden sind.

Der Vorzug größerer analytischen Genauigkeit genießt die von Roscoe [44]) angegebene Methode zur Vanadinfällung, die auf der Unlöslichkeit des Bleivanadats beruht. Aus der schwach essigsauren Lösung eines Vanadats fällt nach Zusatz von Bleiacetat das Bleivanadat. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt. In dem Filtrat wird die Vanadinsäure bestimmt. Bei der Reproduktion durch Holverscheit ergaben sich Fehler von 0,04—0,3 % der angewandten Menge. In derselben Arbeit wird vorgeschlagen, das gefällte Bleivanadat nach dem Lösen in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. In dem Filtrat der Bleifällung wird das Vanadium bestimmt. Die Analysenfehler fielen bei dieser Arbeitsweise noch etwas geringer aus, als nach der Methode von Roscoe.

Sehr genaue Werte erhält man bei der Fällung des Vanadins mit Mercuronitrat. Die schwach salpetersaure Lösung, die frei

40) Berzelius: Ann. Phys. (Pogg.) 22 (1831) 1.
41) Ditte: Ann. de chim. et de phys. 1888.
42) Hauer: J. pr. Chem. 69, p. 388.
43) Holverscheit: Dissert. Berlin 1890.
44) Roscoe: Liebig Ann. Suppl. 8, 95.

sein muß von Cr, As, P, Mo und W, wird zunächst mit Quecksilberoxydul versetzt. Das ausgefällte Quecksilbervanadat wird auf V_2O_5 verglüht. Die Analysenfehler betragen bei dieser Methode 0,0—0,3 % der angewandten Menge.

Die Anwendung der beiden zuletzt genannten Fällungsmethoden für technische Zwecke stehen jedoch kaum zu überwindende Hindernisse entgegen. Die Kosten für das Quecksilber und die nicht zu vermeidenden Verluste schließen einerseits jede Rentabilität aus, andererseits läßt sich die Anwesenheit der erwähnten störenden Metallionen nicht immer verhindern. Die Fällung mit Blei würde eine erneute umständliche Trennung des Vanadiums vom Blei notwendig machen. Als technisch eventuell brauchbar wäre die Fällung als Bariumvanadat zu berücksichtigen. Um diese Frage entscheiden zu können, wurden die folgenden Versuche angestellt.

A. Die vollständige Fällbarkeit der Vanadinsäure als Bariumvanadat und die Löslichkeit dieser Salze

Carnot [45]) gibt zur Bestimmung der Vanadinsäure eine Methode an, die es ermöglichen soll, das Vanadium durch Zusatz von Bariumchlorid vollständig als Bariumpyrovanadat, $Ba_2V_2O_7$, mit einem konstanten Gehalt von 37,2 % V_2O_5 abzuscheiden. Dies ist jedoch ein Irrtum. Zur Nachprüfung wurden Fällungen aus Natriumvanadat- und Ammoniumvanadatlösungen analysiert. Zur Fällung wurden zunächst 5 %ige Natriumvanadat- und 5 %ige Ammoniumvanadatlösungen verwandt. Die Niederschläge wurden gut ausgewaschen und schwach geglüht.:

Analyse, aus 5 %iger Natriumvanadatlösung gefällt.
0,5322 g Sbst. ergaben 0,4686 g $BaSO_4$ entspr. 57,8 % BaO
0,5322 g Sbst. verbr. 24,6 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 42,1 % V_2O_5
Aus 10 %iger Natriumvanadatlösung gefällt:
0,4574 g Sbst. ergaben 0,4068 g $BaSO_4$ entspr. 58,4 % BaO
0,4574 g Sbst. verbr. 20,8 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 41,5 % V_2O_5
Aus 5 %iger Ammoniumvanadatlösung gefällt:
0,5160 g Sbst. ergaben 0,4210 g $BaSO_4$ entspr. 53,6 % BaO
0,5160 g Sbst. verbr. 26,2 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 46,3 % V_2O_5
Aus 10 %iger Ammoniumvanadatlösung gefällt:
0,5750 g Sbst. ergaben 0,4746 g $BaSO_4$ entspr. 54,2 % BaO
0,5750 g Sbst. verbr. 28,8 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 45,6 % V_2O_5

45) Carnot: Compt. rend. 104, 1803, 1850.

Diese Analysen zeigen, daß es nicht möglich ist, die Fällung direkt zur Analyse zu benutzen, da sie keine konstante Zusammensetzung aufweist. Weder fällt unter diesen Bedingungen das Pyrovanadat $Ba_2V_2O_7$ mit einem Gehalt von 37,2 % V_2O_5 noch das Metavanadat $Ba(VO_3)_2$ mit 54,25 % V_2O_5 in reiner Form aus. Die Fällung ist vielmehr ein Gemisch dieser beiden Bariumsalze. Nunmehr mußte festgestellt werden, wieweit die Vanadinfällung mit Bariumchlorid vollständig verläuft. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Ammonium- und Natriumvanadat mit Bariumchlorid gefällt, die Fällung in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure das Barium ausgefällt und im Filtrat das Vanadium bestimmt. Zur Erzielung befriedigender Resultate müssen jedoch bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden. Die zur Analyse bestimmte vanadinhaltige Lösung darf keine größeren Mengen Salmiak enthalten. Da das ausfallende Bariumvanadat in Wasser eine gewisse Löslichkeit besitzt, wie die im folgenden angegebene Löslichkeitsbestimmung zeigt, so ist es entgegen den Angaben von Carnot nicht zulässig, den Niederschlag lediglich mit Wasser auszuwaschen, sondern man muß ammoniakhaltiges Waschwasser verwenden, in dem der Niederschlag bedeutend unlöslicher ist. Auch muß die Lösung, aus der die Fällung erfolgen soll, mit Ammoniak versetzt und gekocht werden. Dieser Umstand ist für die technische Anwendungsmöglichkeit von großer Bedeutung, denn die technischen vanadinhaltigen Laugen enthalten verschiedenartige Metallionen und erfordern daher zur Abscheidung des Vanadiums nicht nur Reaktionen, die eine genügende Fällung des Vanadins, sondern gleichzeitig eine Trennung von den anderen Metallionen gestatten. Dieses Ziel würde der notwendige Zusatz von Ammoniak verhindern, da bei dessen Zusatz die anderen Metalle mit ausfallen würden. Aus diesem Grunde wurden die Fällungsversuche in ammoniakhaltigen und ammoniakfreien Lösungen durchgeführt. Außerdem wurde die Fällung des Vanadiums aus ammoniumvanadat- und natriumvanadathaltigen Lösungen untersucht. Zunächst wurden je 50 ccm Natriumvanadatlösung, enthaltend 0,2710 g V_2O_5, auf 200 ccm mit Wasser verdünnt, mit 10 ccm 10 %iger Ammoniaklösung versetzt, zum Sieden erhitzt und das Vanadium mit Bariumchloridlösung ausgefällt. Nach dem Absitzen wurde abfiltriert, mit schwach ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen und die

Fällung mit wenig verdünnter Salzsäurelösung aufgelöst. Durch Eindampfen mit Schwefelsäure wurde die bei der Titration mit Kaliumpermanganat störende Salzsäure entfernt, und im Filtrat der Bariumsulfatfällung das Vanadium bestimmt.

Natriumvanadatlösung:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,2710 g	29,7 ccm	0,2706	0,0004 g
0,2710 g	29,8 ccm	0,2714	0,0004 g

Ammoniumvanadatlösung:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,1439 g	15,75 ccm	0,1435	0,0004 g
0,1439 g	15,70 ccm	0,1430	0,0009 g

Die Analysen wurden wiederholt bei Verwendung von 75 ccm Lösung entsprechend 0,4065 g V_2O_5 einer Natriumvanadatlösung und 0,2158 g V_2O_5 einer Ammoniumvanadatlösung unter sonst gleichen Bedingungen.

Natriumvanadatlösung:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,4065 g	44,70 ccm	0,4072	0,0007 g
0,4065 g	44,60 ccm	0,4063	0,0002 g

Ammoniumvanadatlösung:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,2158 g	23,60 ccm	0,2150	0,0008 g
0,2158 g	23,65 ccm	0,2154	0,0004 g

Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Werte gestatten die Verwendung dieser Fällung für analytische Zwecke.

Nunmehr wurden die Fällungsergebnisse in Lösungen untersucht, denen kein Ammoniak vor der Fällung zugesetzt war. Es wurden zunächst 20 ccm Natriumvanadatlösung (entsprechend 0,1084 g V_2O_5) und 50 ccm Ammoniumvanadatlösung (entsprechend

0,1440 g V_2O_5) auf 200 ccm mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit Bariumchloridlösung versetzt. Der Niederschlag wurde nach dem Absitzen mit Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise analysiert.

Natriumvanadatlösung:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,1084 g	09,90 ccm	0,0902	0,0182 g
0,1084 g	11,00 ccm	0,1002	0,0082 g
0,2710 g	29,55 ccm	0,2690	0,0020 g
0,2710 g	28,70 ccm	0,2610	0,0100 g

Ammoniumvanadatlösung:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,1439 g	14,90 ccm	0,1357	0,0082 g
0,1439 g	15,50 ccm	0,1413	0,0026 g
0,2158 g	23,10 ccm	0,2098	0,0060 g
0,2158 g	22,70 ccm	0,2063	0,0095 g

Aus diesen Analysenergebnissen kann man ersehen, daß ohne einem genügenden Zusatz von Ammoniaklösung zur Vanadatlösung die Fällung mit Bariumchlorid zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure keine Verwendung finden kann. Diese bedeutenden Verluste beim Arbeiten in ammoniakfreien wässerigen Lösungen veranlaßten.

B. eine Löslichkeitsbestimmung des Bariumvanadats in Wasser.

Zu diesem Zwecke wurden 20 g Natriumvanadat mit Bariumchlorid gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse einer Probe ergab 58,20 % BaO, 41,55 % V_2O_5.

Die Ausführung der Löslichkeitsbestimmung wurde in einem Thermostaten vorgenommen, der es ermöglichte, das auf seine Löslichkeit zu untersuchende Salz während der achtstündigen Versuchsdauer bei konstanter Temperatur mit dem Lösungsmittel dauernd zu rühren. Für jede Bestimmung wurden ungefähr 3 g des

Salzes mit 100 ccm Wasser in das cylinderförmige Gefäß eingefüllt. Für die Analyse wurden mittels einer Pipette Proben in eine austarierte Platinschale gebracht, wobei besondere Vorsicht darauf verwandt wurde, daß keine Temperaturänderung eintrat, und daß kein ungelöstes Salz mit der Lösung entnommen wurde. Die erhaltenen Werte sind umgerechnet auf 100 g Lösung.

Löslichkeitsbestimmung.

In 100 g Lösung sind enthalten bei

20°	0,0122 g Salz,	davon 0,0071 g BaO	und 0,0051 g V_2O_5
30°	0,0129 g Salz,	davon 0,0074 g BaO	und 0,0055 g V_2O_5
40°	0,0129 g Salz,	davon 0,0070 g BaO	und 0,0059 g V_2O_5
50°	0,0140 g Salz,	davon 0,0082 g BaO	und 0,0058 g V_2O_5
60°	0,0177 g Salz,	davon 0,0102 g BaO	und 0,0075 g V_2O_5

Aus diesen Zahlen kann man die Verluste bei der Vanadatfällung erklären, besonders wenn man berücksichtigt, daß die bei diesen Analysen verwendeten Lösungen ein Volumen von 200—300 ccm haben. Ferner kann man aus diesen Zahlen nicht auf eine wesentliche hydrolytische Zersetzung schließen, da der BaO-Gehalt des gelösten Salzes nicht sehr stark von dem ursprünglichen Gehalt von 58,2 % differiert.

Im Anschluß an die Fällungsversuche mit Bariumsalzen wurden noch

C. Fällungsversuche mit Mangansulfat

ausgeführt.

Es wurde nach den Angaben Carnot's mit einem Ueberschuß von Ammoniumchlorid versetzt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, der Ueberschuß von Ammoniak durch Kochen vermindert und eine salmiakhaltige Mangansulfatlösung zugesetzt. Der Niederschlag kann im Gegensatz zum Bariumvanadat mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Diese Fällung wurde durch längeres Kochen mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas schwefliger Säure gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert. Zunächst die Ergebnisse bei Zusatz von Ammoniak. Es wurde aus je 25 ccm Natriumvanadatlösung das Vanadium ausgefällt.

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,1355 g	14,85 ccm	0,1353	0,0002 g
0,1355 g	14,80 ccm	0,1348	0,0007 g
0,2710 g	29,80 ccm	0,2714	0,0004 g
0,2710 g	29,70 ccm	0,2706	0,0004 g

Die Fällung ohne Zusatz von Ammoniak lieferte folgende Resultate:

Einwaage V_2O_5	Verbrauch an n/10 $KMnO_4$	entsprechend gr V_2O_5	Differenz
0,1355 g	14,75 ccm	0,1325	0,0010 g
0,1355 g	14,70 ccm	0,1340	0,0015 g
0,2710 g	29,50 ccm	0,2685	0,0025 g
0,2710 g	29,40 ccm	0,2678	0,0032 g

Aus diesen Werten kann man erkennen, daß die Fällungen für analytische Zwecke bei Zusatz von Ammoniak verwendet werden können, ohne diesen Zusatz jedoch nicht mehr. Zum Unterschied von der Fällung mit Barium sind jedoch die Verluste bei der Fällung mit Mangan in wässeriger Lösung bedeutend geringer.

Zur Vervollständigung der Erörterung der gravimetrischen Vanadium-Bestimmungsmethoden seien auch die Fällungen des Vanadiums als Vanadinsulfid erwähnt. Die erste Anwendung stammt von Hauer [46]), der eine vanadinhaltige Lösung mit Ammoniak und gelbem Schwefelammon versetzt, um aus dieser Sulfosalzlösung das Vanadium als Sulfid auszufüllen. Doch erkannte er bereits die sehr bedeutenden Fehler dieser Methode.

Norblad [47]) versuchte die Sulfidfällung des Vanadiums, indem er aus einer Lösung von vierwertigem Vanadium mit polysulfidfreiem Schwefelammon Vanadiumsulfid ausfällt. Diese Fällung ist nicht quantitativ, wie die Reproduktionen von Hensen [48]) zeigen (bei einer Einwaage von 0,1493 g betrug die Differenz — 0,0081 g, bei 0,1502 g = — 0,0086 g).

Claasen [49]) hat die Versuche von Hauer wieder aufgenommen und kam zu dem Ergebnis, daß es nicht möglich ist, das Vana-

46) Hauer: J. pr. Chem. 69 (1856) 385.
47) Norblad: Z. anal. Chem. 14 (1875) 344.
48) Hensen: Dissert. Aachen 1909.
49) Claasen: Am. Chem. J. VII (1885) 349.

dium aus einer Sulfosalzlösung durch einmalige Zersetzung mit Schwefelsäure vollständig auszufällen, sondern daß es notwendig ist, das Filtrat der ersten Vanadiumsulfid-Fällung von neuem mit Ammoniak und Schwefelammon zu behandeln und wiederum mit Säuren auszufällen. Bei einer 8- bis 10-maligen Wiederholung erreicht man Ergebnisse von einer Minus-Differenz von 0,0018 g bei einer Einwaage von 0,1465 g. Die Umständlichkeit der Methode steht jedoch einer allgemeineren Anwendung im Wege.

II. Zur Kenntnis der Sulfovanadate.

Wie in der Einleitung schon angedeutet ist und im nachfolgenden technischen Teile noch eingehender besprochen werden wird, beruht eine Möglichkeit, das Vanadium aus technischen Laugen rein abzuscheiden, auf der Fähigkeit des fünfwertigen Elementes, ebenso wie Arsen und Antimon lösliche Sulfosalze zu bilden, aus deren Lösung durch schwaches Ansäuern das Vanadiumsulfid als in Säuren unlöslicher Niederschlag abgeschieden werden kann. Die Voraussetzung zu dieser Methode war, daß tatsächlich reine Alkalisulfovanadate mit vollständig sulfuriertem Anion bestehen, denn Oxysulfovanadate können beim Ansäuern einerseits in V_2S_5 andererseits in V_2O_5 zerfallen, und dieses wird wegen seiner Löslichkeit in Säuren die quantitative Abscheidung des Vanadins beeinträchtigen. Die Vorbedingung für die Anwendung der Methode war also die Feststellung des Grades der Sulfurierung des Anions in den Sulfovanadaten.

Die Entstehung von Sulfovanadaten in Lösungen hat schon Berzelius (l. c.) nachgewiesen, der die Analogie des Verhaltens von V_2S_5 mit As_2S_5 und Sb_2S_5 feststellte. Nach Norblad [50]) haben dann Krüss und Ohnmais [51]) in eingehenden Arbeiten die Sulfovanadate studiert und als vollständig sulfuriertes Salz nur das Ammoniumsalz $(NH_4)_3VS_4$ in schön kristallisierter Form isoliert, während die anderen Alkalien nach ihnen und einer späteren Untersuchung von J. Locke [52]) nur Oxysulfovanadate bilden, wie z. B. das $Na_3VOS_3 . 5\,H_2O$, das $Na_4V_2S_5O_2$, sowie das $K_4V_2S_6O$ usw. Es erscheint der Nachweis nicht erbracht, daß manche dieser Ver-

50) Norblad: Upsala Univ. Arsskr. 1873.

51) Krüss u. Ohmnais: Ber. 23 (1890) 2547; Ann. Chem. 263 (1891) 39.

52) J. Locke: Am. Chem. J. 20 (1898) 373; C. II (1898) 172.

bindungen, die zum Teil durch Alkohol aus ihren Lösungen ausgefällt werden, tatsächlich einheitliche, wohldefinierte Körper sind und nicht Gemische ähnlicher, in ihrer prozentualen Zusammensetzung nicht stark voneinander differierender Körper. Es erschien deswegen eine Nachprüfung einiger dieser Angaben angebracht.

A. Amonium-sulfo-vanadat.

Nach den Vorschriften von Krüss und Morath[53]) wird zur Darstellung dieser Verbindung in eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniumvanadat in konzentriertem Ammoniak unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder aufgelöst und eine dunkelviolette Lösung sich gebildet hat. Aus dieser Lösung soll nach „wochenlangem" Stehen $(NH_4)_3VS_4$ auskristallisieren. Diese Methode leidet offenkundig an der äußerst geringen Löslichkeit von Ammoniumvanadat in Ammoniak, und deswegen schien die andere Methode von Krüss und Morath geeigneter, der zufolge aus einer konzentrierten Lösung des leicht löslichen Natriumpyro- oder Kaliumvanadats durch Ammoniumsulfid das Sulfosalz erhalten werden soll. Hier bestand aber die Gefahr, daß dem Ammoniumsalz Kalium oder Natrium beigemengt war, was auch tatsächlich der Fall war.

Es wurde deswegen die Darstellungsmethode, in der Erwägung, daß das Ammonsulfovanadat sehr leicht löslich ist, derartig modifiziert, daß 5 g Ammoniumvanadat in 50 ccm 30 %iger Ammoniaklösung in einer Gaswaschflasche suspendiert wurden und in diese Suspension unter dauernder Kühlung durch ein Eis-Kochsalzgemisch ein starker Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet wurde, bis die Flüssigkeit eine tiefviolette Farbe annahm und zugleich aus ihr das reine Sulfovanadat sich in schönen schwarzen, kantaridenglänzenden Kristallnadeln abschied. Die Kristalle wurden durch einen Goochtiegel abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen, auf Ton getrocknet und lufttrocken analysiert.

1.)

0,6000 g Sbst.	ergaben	2,3850 g $BaSO_4$	entspr.	54,6 %	S
0,1804 g Sbst.	verbr.	24,5 ccm n/10 HCl	„	23,1 %	NH_3
0,2646 g Sbst.	verbr.	11,3 ccm n/10 $KMnO_4$	„	21,8 %	N

53) Krüss u. Morath: Ann. Chem. 263 (1891) 39.

2.)

0,6420 g Sbst.	ergaben	2,5600 g $BaSO_4$	entspr.	54,7 %	S
0,2140 g Sbst.	verbr.	28,2 ccm n/10 HCl	„	23,3 %	NH_3
0,2530 g Sbst.	verbr.	10,8 ccm n/10 $KMnO_4$	„	21,8 %	V

Reproduktion des Salzes:

0,5764 g Sbst.	ergaben	2,3000 g $BaSO_4$	entspr.	54,7 %	S
0,5124 g Sbst.	ergaben	2,0402 g $BaSO_4$	entspr.	54,7 %	S
0,2264 g Sbst.	verbr.	31,3 ccm n/10 HCl	„	23,4 %	NH_3
0,2076 g Sbst.	verbr.	28,8 ccm n/10 HCl	„	23,5 %	NH_3
0,2756 g Sbst.	verbr.	11,75 ccm n/10 $KMnO_4$	„	21,7 %	V
0,2872 g Sbst.	verbr.	12,35 ccm n/10 $KMnO_4$	„	21,9 %	V

Daraus ergibt sich die Formel:

$$(NH_4)_3VS_4.$$

	Berechnet:	Gefunden:			
		1)	2)	Reproduktion	
NH_3:	23,2 %	23,1 %	23,3 %	23,4;	23,5 %
V:	21,9 %	21,8 %	21,8 %	21,7;	21,9 %
S:	54,9 %	54,6 %	54,7 %	54,7;	54,7 %

Die Verbindung entspricht also vollständig den Angaben von Krüss und Ohnmais. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und gibt tief permanganatfarbene Laugen, die sich beim längeren Stehen, sowie naturgemäß beim Ansäuern unter Abscheidung von Vanadinsulfid zersetzen.

Für die technische Verwendung war dieses Ammonsalz jedoch nicht brauchbar, da naturgemäß die Verwendung von konzentriertem Schwefelammon unter Einleitung von Schwefelwasserstoff bei den zur Verarbeitung gelangenden Laugenmengen wirtschaftlich nicht tragbar sein konnte. Es war demnach zu versuchen, ob es gelingen würde, entsprechende Natrium- oder Kaliumsalze zu erhalten, da die Anwendung von Natrium- oder Kaliumpolysulfiden gegenüber den Polysulfiden des Ammoniums wirtschaftlich im Bereich der Möglichkeiten lag.

B. Versuche zur Darstellung von Kalium-sulfo-Vanadat.

Da von vornherein anzunehmen war, daß die dem Ammoniumsulfovanadat entsprechenden Kaliumsalze besser kristallisieren wür-

den als die Natriumsalze, so wurde eine ganze Anzahl von Versuchsreihen angestellt, um Kaliumsulfovanadat zu erhalten, und zwar wurde die Einwirkung des Schwefels gesetzmäßig gesteigert, indem zu konzentrierten Lösungen von Kaliumvanadat in 20—30%ige Kalilauge zuerst Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde und dann zur Einwirkung von Kaliumpolysulfid übergegangen wurde. Bei diesen Reaktionen färbten sich ebenso wie beim Ammoniumsalz die Lösungen stark. Sie nahmen jedoch nicht eine violette, dem Permanganat ähnliche Färbung an, sondern eine rubinrote, und es wurden aus den Lösungen braunschwarze bis schwarze Kristalle erhalten, die jedoch des Kantharidenglanzes der Ammoniumverbindung entbehrten. In Wasser lösten sich die Verbindungen sämtlich mit rubinroter Farbe. Beim Liegen an der Luft war deutlich ein auftretender Geruch von Schwefelwasserstoff zu bemerken. Auch ein schnelles Abnehmen an Gewicht war auf der Wage festzustellen.

Zunächst wurde die Darstellung in der Weise versucht, daß 5 g Kaliumvanadat mit 7,5 g Aetzkali in 25 ccm Wasser gelöst wurden und unter Eiskühlung 4 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und kurze Zeit auf Ton getrocknet.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß das sulfidische Material zunächst mit Brom und konzentrierter Salpetersäure oxydiert und nach dem Verdampfen des Broms die Salpetersäure mit Salzsäure vertrieben wurde. Zur Bestimmung des Schwefels wurde eine solche Lösung mit Bariumchlorid gefällt, zu der des Vanadiums in einer besonderen Einwaage noch die Salzsäure durch Schwefelsäure vertrieben und in dieser schwefelsauren Lösung das Vanadium mit Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung des Kaliums wurden in einer dritten Einwaage nach dem Oxydieren mit Brom und Salpetersäure zunächst diese Stoffe durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt, und dann nach dem Neutralisieren mit Ammoniak ein zu großer Ueberschuß desselben weggekocht. Darauf wurde durch festes Aetzbaryt das Vanadium in der Wärme ausgefällt und im Filtrat, nach Entfernen der durch das Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefallenen geringen Mengen Bariumsulfat, das Kalium als K_2SO_4 durch Ein-

dampfen zur Trockene bestimmt. Die Analyse des zuletzt dargestellten Produktes hatte folgende Werte:

			At.-Qurot.
0,5262 g Sbst. ergaben	0,1832 g K_2SO_4 entspr.	15,6 % K	0,40
0,2784 g Sbst. verbr.	11,9 ccm n/10 $KMnO_4$ „	21,8 % V	0,43
0,3078 g Sbst. „	13,05 ccm n/10 $KMnO_4$ „	21,6 % V	0,42
0,2980 g Sbst. ergaben	0,9530 g $BaSO_4$ „	44,0 % S	1,37
0,3296 g Sbst. „	1,0502 g $BaSO_4$ „	43,75 % S	

Die für die Darstellung dieses Produktes befolgte Vorschrift entspricht im wesentlichen einer Vorschrift von Krüss und Ohnmais, bei der die Autoren eine Verbindung erhalten haben, der sie die Formel $K_4V_2S_6O \cdot 3H_2O$ zuerteilen. Nach dieser Formel, die sich von dem hier gefundenen Resultate durch einen höheren Alkaligehalt unterscheidet, enthielt die Verbindung von Krüss und Ohnmais auf 1 At. V = 3 At. S, und dieses Verhältnis blieb dasselbe auch bei einer noch komplizierteren Verbindung, die aus der Mutterlauge dieses Salzes angeblich erhalten wurde, und der sie die Formel $K_8V_4S_{12}O_2 \cdot 3H_2O$ zuerteilten. Auffällig ist es nun, daß bei dem hier erhaltenen Produkte, unbeschadet eines geringeren Alkaligehaltes, auch das Verhältnis V:S = 1:3 ist. Der wesentlich niedrige Alkaligehalt spricht für das Vorliegen eines Metavanadates. Aus den obigen Analysenergebnissen würde sich annähernd die Formel $KVS_3 \cdot 2{,}5\ H_2O$ ergeben.

	Berechnet:	Gefunden:
K:	16,85 %	15,60 %
V:	22,10 %	21,80 %
S:	41,60 %	43,75 %
H_2O:	19,50 %	18,85 %

Daß das Salz nicht ganz rein war, ließ sich schon makroskopisch feststellen, und eine Beimengung von geringen Schwefelmengen mußte die anderen gefundenen Werte herabsetzen. Daß bei dem langdauernden Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark alkalische Lösung eine Luftoxydation und eine Beimengung von Schwefel eintreten konnte, war selbstverständlich.

Diese Schwefelbeimengung erhöhte sich noch, wenn die Konzentration an Alkali erhöht wurde und demgemäß Schwefelwasserstoff länger eingeleitet wurde. Es wurde noch eine Reproduk-

tion vorgenommen, wobei 30 ccm einer 40 %igen Kalilauge und 8 g Kaliumvanadat angewandt wurden. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde auf 12 Stunden ausgedehnt. Hierbei wurde ebenfalls ein schwarzes kristallinisches Produkt erhalten, dessen Analyse einen höheren Schwefelgehalt aufwies, und in dem der Alkaligehalt im Verhältnis zu V wiederum für ein Metavanadat sprach. Es wurden hier folgende Werte erhalten:

					At.-Quot.
0,6450 g Sbst.	ergaben	0,2018 g K_2SO_4	entspr.	14,0 % K	0,36
0,1588 g Sbst.	„	0,5496 g $BaSO_4$	„	47,5 % S	1,48
0,2286 g Sbst.	„	0,7848 g $BaSO_4$	„	47,1 % S	
0,3162 g Sbst.	verbr.	14,0 ccm n/10 $KMnO_4$	„	22,6 % V	0,44

Fiel es nach diesen Versuchen auf, daß der Alkaligehalt im Verhältnis zu V gering blieb, sodaß nicht wie beim Ammonsulfovanadat ein Orthosulfovanadat sich bilden konnte, so bestätigte eine ganze Reihe von Versuchen diese Tatsache. Zunächst wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der, um die Sulfurierung zu erhöhen, derart vorgegangen wurde, daß Kaliumvanadat von vornherein in Kaliumpolysulfid gelöst wurde. Zu 50 ccm einer 30 %igen Kaliumsulfidlösung wurden unter Erwärmen und Schwefelwasserstoffeinleiten 18,5 g Schwefelblume bis zur vollständigen Auflösung zugegeben. Darauf wurden 6 g Kaliumvanadat eingetragen. Das aus der dunklen, rubinroten Lösung auskristallisierte Produkt war nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen auf Ton von schwarzer, mattglänzender Farbe. Es gab nach kurzer Zeit Schwefelwasserstoff ab und verwandelte sich nach mehreren Tagen in einen grünlich-weißen Körper. Im Folgenden sind die bei den einzelnen Darstellungen erhaltenen Analysenergebnisse angegeben.

					At.-Quot.
0,4752 g Sbst.	ergaben	0,1270 g K_2SO_4	entspr.	11,9 % K	0,35
0,5810 g Sbst.	„	1,7002 g $BaSO_4$	„	40,2 % S	1,26
0,4630 g Sbst.	verbr.	11,85 ccm n/10 $KMnO_4$	„	13,1 % V	0,26

1. Reproduktion:

1,1560 g Sbst.	ergaben	0,5100 g K_2SO_4	entspr.	19,8 % K	0,51
0,5440 g Sbst.	„	2,2592 g $BaSO_4$	„	57,1 % S	1,78
0,3570 g Sbst.	„	1,4750 g $BaSO_4$	„	56,75 % S	
0,5082 g Sbst.	verbr.	12,1 ccm n/10 $KMnO_4$	„	12,1 % V	0,24

2. Reproduktion:

0,5140 g Sbst.	ergaben	0,2104 g K_2SO_4	entspr.	18,4 % K	0,47
0,4562 g Sbst.	verbr.	20,3 ccm n/10 $KMnO_4$	„	22,7 % V	0,45
0,2836 g Sbst.	„	12,85 ccm n/10 $KMnO_4$	„	23,1 % V	
0,3670 g Sbst.	ergaben	0,9890 g $BaSO_4$	„	37,0 % S	1,16

3. Reproduktion:

0,5200 g Sbst.	ergaben	0,1170 g K_2SO_4	entspr.	10,1 % K	0,26
0,2592 g Sbst.	„	0,8440 g $BaSO_4$	„	44,7 % S	1,40
0,2136 g Sbst.	„	0,6890 g $BaSO_4$	„	44,3 % S	
0,3260 g Sbst.	verbr.	11,35 ccm n/10 $KMnO_4$	„	17,8 % V	0,35
0,2542 g Sbst.	„	8,75 ccm n/10 $KMnO_4$	„	17,55 % V	

Bei sämtlichen Versuchen blieb der Alkaligehalt im Verhältnis zu V niedrig, eben dem Metavanadat entsprechend. Der Schwefelgehalt dagegen differierte sehr stark, was ohne Zweifel beigemengtem Schwefel zuzuschreiben ist.

Diese Resultate änderten sich durchaus nicht, als bei höherem Druck und höherer Temperatur gearbeitet wurde. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Umsetzungen in geschlossenen Bombenröhren bei einer Temperatur von 200° innerhalb einer Zeit von 3 Stunden erfolgten. Zunächst wurden wiederum zu 50 ccm einer 30 %igen Kaliumsulfidlösung 18,5 g Schwefelblume unter Erwärmen zugesetzt und die so erhaltene klare Lösung zusammen mit 6 g Kaliumvanadat in ein Bombenrohr eingefüllt. Darauf wurde das Rohr, noch geschlossen, zwecks besserer Kristallisation in Eis gestellt, und das erhaltene kristallinische Produkt nach dem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Ton getrocknet. Es hatte alsdann ein tiefschwarzes, gepulverter Holzkohle ähnliches Aussehen und verhielt sich ähnlich dem nicht im Bombenrohr dargestellten Produkte. Die Analyse ergab folgende Werte:

					At.-Quot.
0,5150 g Sbst.	ergaben	0,1148 g K_2SO_4	entspr.	10,0 % K	0,2560
0,4950 g Sbst.	„	1,3990 g $BaSO_4$	„	38,8 % S	1,2
0,2436 g Sbst.	„	0,6840 g $BaSO_4$	„	38,55 % S	
0,5142 g Sbst.	verbr.	21,25 ccm n/10 $KMnO_4$	„	21,1 % V	0,41

Reproduktion:

0,7192 g Sbst.	ergaben	0,1768 g K_2SO_4	entspr.	11,1 % K	0,92
0,6190 g Sbst.	„	2,1202 g $BaSO_4$	„	47,2 % S	1,47
0,2862 g Sbst.	„	0,9810 g $BaSO_4$	„	47,05 % S	
0,4648 g Sbst.	verbr.	16,9 ccm n/10 $KMnO_4$	„	18,5 % V	0,36
0,3188 g Sbst.	„	11,4 ccm n/10 $KMnO_4$	„	18,2 % V	

Diese kleine Versuchsreihe bestätigt in jeder Weise die obigen Ausführungen, sodaß die Unmöglichkeit der Darstellung von K_3VS_4 im Einklang mit den Resultaten von Krüss und Ohnmains als erwiesen betrachtet werden kann. Ob diese Produkte als mit Schwefel gemengte Sulfometavanadate oder, wie Krüss und Ohnmais wollen, als Oxysulfopyrovanadate betrachtet werden sollen, kann dahingestellt bleiben. Jedenfalls zeigen diese Ergebnisse, daß für vorliegenden technischen Zweck die Schwefelalkali-Extraktion zu eindeutigen Ergebnissen nicht führt.

Diese Schlußfolgerungen wurden noch bestätigt durch eine Reihe von Versuchen, die ausgeführt wurde, um durch Extraktion mit Bariumsulfid und Einwirkung von Guanidincarbonat und Schwefelwasserstoff zu besser charakterisierten, vollständig sulfurierten Vanadaten zu kommen. Diese Versuche ergaben auch hier keine homogenen Produkte, und es sei deswegen auf Anführung der analytischen Daten verzichtet.

III. Versuche über die Vanadate dreiwertiger Elemente.

Wie schon einleitend erwähnt wurde, kommt das Vanadium in einer sehr großen Anzahl von Mineralien vor, von denen wiederum nur ein Teil zur praktischen Gewinnung geeignet ist. Für die Gewinnung ist die Art der Bindung des Vanadiums von Wichtigkeit, da hiervon die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln und die ganze Art des Aufschlusses beeinflußt wird. Im Laufe der noch im technischen Teile der Arbeit zu beschreibenden Versuche hatte sich besonders bei einigen Vorversuchen gezeigt, daß beim Aufschluß vanadinarmer Erze durch schwefelalkalische Medien eine vollständige Extraktion des Vanadiums nicht zu erzielen sei. Da die vanadinarmen Erze sehr viel Silikate enthalten, so lag der Gedanke nahe, daß die Vanadinsäure teilweise wenigstens an Kieselsäure gebunden sei. Aber auch ein Vergleich mit den

natürlichen Phosphaten lag nahe, bei denen der sich häufig dem Vanadium ähnlich verhaltende Phosphor an Aluminium oder Eisen (III) gebunden ist. Wenn dieser Vergleich richtig ist, dann wäre es erklärlich, daß die Vanadate ähnlich diesen Phosphaten durch Schwefelalkalien nicht in Lösung gebracht werden können.

Ueber die Vanadate der dreiwertigen Elemente Al, Fe, Cr ist so gut wie nichts bekannt. Nur Berzelius hat angegeben, daß Aluminiumsalzlösungen durch Vanadate in Form von gelblichen Niederschlägen ausgefällt werden. Um die Natur der hierbei entstehenden Niederschläge festzustellen, wurden die folgenden Versuchsreihen ausgeführt.

A. Ueber Aluminium-Vanadate.

Wenn man zu einer Vanadinlösung ein Aluminiumsalz hinzugibt, so entsteht eine Fällung, die sich im Ueberschuß von Salzsäure wieder auflöst. Diese Fällung ist jedoch nicht einheitlicher Natur, sondern hängt vielmehr in ihrer Zusammensetzung von den miteinander reagierenden Mengen ab. Auch die Temperatur spielt dabei eine Rolle.

Zur Darstellung der Aluminiumvanadate wurden n/2-Lösungen von Aluminiumchlorid und Natriumvanadat verwendet. Zu 150 ccm der erhitzten Aluminiumchloridlösung wurden 75 ccm der ebenfalls erhitzten Natriumvanadatlösung, also im Verhältnis Al: V = 2: 1, hinzugegeben und noch kurze Zeit aufgekocht. Der Niederschlag, der sich schnell absetzte, wurde von der ursprünglich farblosen, jedoch nach der Fällung gelb gefärbten Lösung abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Das Salz, das sodann direkt zur Analyse verwendet werden konnte, hatte ein hellgelbes, blätteriges Aussehen, war gleichmäßig kristallinisch und löste sich in starken Säuren sowie in Kalilauge. In Ammoniak erfolgte zunächst farblose Auflösung. Nach kurzer Zeit, insbesondere beim Kochen, erfolgte Abscheidung von Aluminiumhydroxyd.

Analyse der 1. Darstellung:

			At.-Quot.
0,3764 g Sbst. ergaben 0,0866 g Al_2O_3	entspr.	23,0 % Al_2O_3	0,23
0,2432 g Sbst verbr. 10,15 ccm n/10 $KMnO_4$	„	37,9 % V_2O_5	0,21
0,7018 g Sbst. verloren 0,2756 g H_2O	„	39,2 % H_2O	2,20

2. Darstellung:

0,2948 g Sbst. ergaben 0,0652 g Al_2O_3	entspr.	22,1 % Al_2O_3	0,22
0,2974 g Sbst. verbr. 13,1 ccm n/10 $KMnO_4$	„	40,1 % V_2O_5	0,22
0,2644 g Sbst. verloren 0,1008 g H_2O	„	37,8 % H_2O	2,10

3. Darstellung:

0,3246 g Sbst. ergaben 0,0726 g Al_2O_3	entspr.	22,4 % Al_2O_3	0,22
0,3724 g Sbst. verbr. 15,9 ccm n/10 $KMnO_4$	„	38,9 % V_2O_5	0,21
0,4168 g Sbst. verloren 0,1614 g H_2O	„	38,7 % H_2O	2,15

Bei der 4. Darstellung wurde von der 75 ccm einer n/2-Ammoniumvanadatlösung entsprechenden Menge Ammoniumvanadat = 4,4 g und von 150 ccm einer n/2-Aluminiumchloridlösung ausgegangen.

Analyse:

				At.-Quot.
0,2808 g Sbst. ergaben 0,0618 g Al_2O_3	entspr.	22,0 % Al_2O_3	0,22
0,3424 g Sbst. verbr. 14,9 ccm n/10 $KMnO_4$	„	39,6 % V_2O_5	0,22
0,4672 g Sbst. verloren 0,1798 g H_2O	„	38,4 % H_2O	2,14

Der Durchschnittswert aus diesen Analysen beträgt für

Al_2O_3:	22,4 %
V_2O_5:	39,0 %
H_2O:	38,4 %.

Die Atomquotienten verhalten sich Al: V_2O_5: H_2O wie 0,22: 0,214: 2,13 oder wie 1: 1: 10.

Demnach kann man diesem Salz die Formel

$$AlVO_4 . 10\,H_2O$$

zuerteilen.

Die berechneten Werte dieses Salzes ergeben für

Al_2O_3:	22,0 %
V_2O_5:	39,2 %
H_2O:	38,7 %

und stimmen mit den gefundenen Durchschnittswerten recht gut überein. Bei der Darstellung 1 und 2 wurden die oben angegebenen Mengen verwendet, bei 3 ebenfalls, nur mit dem Unterschied, daß zu der Vanadatlösung 12,5 ccm n/1 Salzsäure zugesetzt wurden, was lediglich eine Verschlechterung der Ausbeute, jedoch keine Veränderung in der Zusammensetzung des erhaltenen Salzes zur

Folge hatte. Während bei den bisherigen Versuchen das Verhältnis Al: V = 2: 1 war, wurde im Folgenden 1 Aequivalent Ammoniumvanadat und 1 Aequivalent Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Außerdem wurden die Umsetzungen im Bombenrohr unter fortwährendem Schütteln bei einer Temperatur von 200° vorgenommen. Zu den Darstellungen wurden 1/25 Aequivalent Ammoniumvanadat (4,7 g) und 1/25 Aequivalent Aluminiumchlorid (1,8 g) in das Bombenrohr eingefüllt, ungefähr 50 ccm Wasser zugegeben und in der angegebenen Weise erhitzt. Das Salz wurde ebenfalls mit Wasser ausgewaschen, und unterschied sich nach dem Trocknen nicht wesentlich von dem bisherigen.

1. Darstellung:

			At.-Quot.
0,4988 g Sbst. ergaben 0,0588 g Al_2O_3	entspr.	11,8 % Al_2O_3	0,16
0,4140 g Sbst. verbr. 30,65 ccm n/10 $KMnO_4$	„	67,5 % V_2O_5	0,37
0,6380 g Sbst. verloren 0,1320 g H_2O	„	20,7 % H_2O	1,15

2. Darstellung:

0,3620 g Sbst. ergaben 0,0454 g Al_2O_3	entspr.	12,5 % Al_2O_3	0,123
0,3040 g Sbst. verbr. 22,05 ccm n/10 $KMnO_4$	„	66,0 % V_2O_5	0,363
0,2898 g Sbst. verloren 0,0624 g H_2O	„	21,5 % H_2O	1,2

3. Darstellung:

0,4320 g Sbst. ergaben 0,0522 g Al_2O_3	entspr.	12,1 % Al_2O_3	0,119
0,4718 g Sbst. verbr. 34,0 ccm n/10 $KMnO_4$	„	65,7 % V_2O_5	0,361
0,4602 g Sbst. verloren 0,1022 g H_2O	„	22,2 % H_2O	1,23

Aus diesen Resultaten ergibt sich als Durchschnittswert für

Al_2O_3:	12,1 %	daraus At.-Quot.	0,119
V_2O_5:	66,4 %	daraus At.-Quot.	0,365
H_2O:	21,5 %	daraus At.-Quot.	1,190

und somit besteht das Verhältnis $Al_2O_3 : V_2O_5 : H_2O = 1 : 3 : 10$.. Man kann also diesem Salze die Formel

$$Al(VO_3)_3 \cdot 10\,H_2O$$

zuerteilen.

Die berechneten Werte für dieses Salz sind:

Al_2O_3:	12,3 %
V_2O_5:	66,0 %
H_2O:	21,7 %

die mit den gefundenen Durchschnittswerten sehr nahe übereinstimmen. Es ist demnach möglich, durch Einwirkung äquivalenter Mengen von Aluminiumsalzen auf Vanadate im Verhältnis 2:1 und 1:1 das Aluminiumorthovanadat $AlVO_4 . 10 H_2O$ und das dreibasische Aluminiummetavanadat $Al(VO_3)_3 . 10 H_2O$ darzustellen.

B. Ueber Eisen-Vanadate.

Zur Darstellung der Eisenvanadate wurde in ähnlicher Weise vorgegangen. Eine Umsetzung der heißen Lösungen, wie sie bei der Darstellung des $AlVO_4$ vorgenommen wurde, konnte nicht zur Anwendung kommen, da schon eine makroskopische Prüfung zeigte, daß das ausgefallene Produkt nicht homogener Natur war. Alle Umsetzungen wurden daher im Bombenrohr bei 200 ° unter stetigem Schütteln vorgenommen. Als Ausgangsmaterial dienten Eisen(III)chlorid und Ammoniumvandat. Zunächst wurde wiederum das Verhältnis Fe:V wie 2:1 gewählt, indem 2/25 n wasserfreies $FeCl_3$ (4,32 g) mit 1/25 n NH_4VO_3 (4,7 g) umgesetzt wurden. Diese Mengen wurden in das Bombenrohr eingefüllt und alsdann noch ca. 50 ccm H_2O hinzugegeben. Das Erhitzen wurde in der angegebenen Weise ausgeführt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Es hatte alsdann eine rotbraune Farbe, besaß gleichmäßige, blättrige Struktur, ließ sich leicht pulverisieren und war in Säuren leicht löslich.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß aus der salzsauren Lösung der Einwaage nach dem Oxydieren mit H_2O_2 durch Ammoniak das dreiwertige Fe ausgefällt wurde. Da das ausgefällte Fe aber immer noch beträchtliche Mengen V enthielt, mußte diese Fällung noch ein- bis zweimal nach dem Lösen in Säure durch Ammoniak wieder ausgefällt werden. Die Filtrate wurden vereinigt, und in ihnen nach dem Vertreiben der Salzsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure das V mit Permanganat titrimetrisch bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus dem Glühverlust bestimmt.

Die Analyse hatte folgende Werte:			At.-Quot.
0,4982 g Sbst. ergaben	0,2082 g Fe_2O_3 entspr.	41,8 % Fe_2O_3	0,266
0,4982 g Sbst. verbr.	27,6 ccm n/10 $KMnO_4$ „	50,5 % V_2O_5	0,277
0,3220 g Sbst verloren	0,0268 g H_2O „	8,3 % H_2O	0,460

Die zweite Darstellung wurde mit halben Mengen durchgeführt.

Analyse:

0,4930 g Sbst.	ergaben 0,2044 g Fe_2O_3	entspr.	41,5 % Fe_2O_3	0,260
0,4930 g Sbst.	verbr. 27,3 ccm n/10 $KMnO_4$	„	50,3 % V_2O_5	0,276
0,3572 g Sbst.	ergaben 0,1490 g Fe_2O_3	entspr.	41,7 % Fe_2O_3	0,261
0,3572 g Sbst.	verbr. 19,65ccm n/10 $KMnO_4$	„	50,1 % V_2O_5	0,276
0,2314 g Sbst.	verloren 0,0194 g H_2O	„	8,4 % H_2O	0,460

Als Durchschnittswert dieser beiden Analysen ergibt sich für

Fe_2O_3:	41,7 %
V_2O_5:	50,3 %
H_2O:	8,35 %

und somit das Verhältnis $Fe_2O_3 : V_2O_5 : H_2O = 1 : 1 : 1{,}5$.

Man kann also dem Salz die Formel

$$FeVO_4 . 1{,}5\, H_2O$$

zuerteilen.

Die theoretischen Werte sind zum Vergleich für

Fe_2O_3:	43,25 %
V_2O_5:	49,4 %
H_2O:	7,3 %

Nunmehr wurde die Darstellung ähnlich den Al-Vanadaten in der Weise ausgeführt, daß auf 1 Aequivalent Fe 1 Aequivalent V zur Umsetzung gelangte. Die angewandten Mengen waren 1/25 n NH_4VO_3 (4,7 g) und 1/25 n $FeCl_3$ (2,16 g), die zusammen mit 25 ccm Wasser in das Bombenrohr eingefüllt wurden. Das Reaktionsprodukt war äußerlich gegenüber dem vorhergehenden nicht sehr verändert.

Die Analyse der ersten Darstellung führte zu folgenden Werten:

				At.-Quot.
0,5040 g Sbst.	ergaben 0,1004 g Fe_2O_3	entspr.	19,9 % Fe_2O_3	0,125
0,5040 g Sbst.	verbr. 38,6 ccm n/10 $KMnO_4$	„	69,9 % V_2O_5	0,380
0,4268 g Sbst.	ergaben 0,0858 g Fe_2O_3	entspr.	20,1 % Fe_2O_3	0,126
0,4268 g Sbst.	verbr. 32,9 ccm n/10 $KMnO_4$	„	70,1 % V_2O_5	0,385
0,2354 g Sbst.	verloren 0,0254 g H_2O	„	10,8 % H_2O	0,6

Bei der Analyse der mit denselben Mengen wiederholten Darstellung war das Ergebnis:

0,5036 g Sbst. ergaben 0,1062 g Fe_2O_3 entspr. 20,5 % Fe_2O_3 0,128
0,5036 g Sbst. verbr. 39,0 ccm n/10 $KMnO_4$ „ 70,6 % V_2O_5 0,388
0,4416 g Sbst. verloren 0,0424 g H_2O „ 9,6 % H_2O 0,530

Der Durchschnittswert dieser Analysen ist für

Fe_2O_3:	20,15 %	daraus At.-Quot.	0,125
V_2O_5:	70,2 %	daraus At.-Quot.	0,39
H_2O:	10,2 %	daraus At.-Quot.	0,56.

Demnach ist das Verhältnis von $Fe_2O_3 : V_2O_5 : H_2O = 1 : 3 : 4,5$, und das Salz hat die Formel

$$Fe(VO_3)_3 \cdot 4,5\, H_2O.$$

Die berechneten Werte sind zum Vergleich für

Fe_2O_3:	20,5 %
V_2O_5:	69,2 %
H_2O:	10,25 %

Die Folgerung aus diesen Ergebnissen ist also die, daß ebenso wie beim Al beim dreiwertigen Fe Verbindungen mit V bestehen, die als Orthovanadat und dreibasisches Metavanadat anzusprechen sind.

C. Verbindungen von Cr mit V.

Die Versuche wurden wiederum im Bombenrohr ausgeführt, und zwar wurde das Verhältnis von Cr : V in je zwei besonderen Darstellungen, wie bei den Al- und Fe-Vanadaten, wie 2 : 1 und 1 : 1 gewählt. Die für die Darstellung im Verhältnis 2 : 1 verwendeten Mengen betrugen 2/40 äqu. $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (4,44 g) und 1/40 äqu. NH_4VO_3 (2,9 g). Diese wurden in derselben Weise wie die Fe-Vanadate zur Umsetzung gebracht. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen auf Ton hatte das Produkt ein dunkelbraunes bis schwarzes Aussehen und war von blättriger Struktur. Es löste sich in Salzsäure und Kalilauge.

Analyse der 1. Darstellung:

			At.-Quot.
0,4950 g Sbst. ergaben 0,1888 g Cr_2O_3	entspr.	38,2 % Cr_2O_3	0,25
0,4950 g Sbst. verbr. 26,5 ccm n/10 MnO_4	„	47,8 % V_2O_5	0,26
0,3330 g Sbst. ergaben 0,1256 g Cr_2O_3	entspr.	38,0 % Cr_2O_3	
0,3330 g Sbst. verbr. 17,4 ccm n/10 $KMnO_4$	„	48,1 % V_2O_5	
0,2998 g Sbst. verloren 0,0418 g H_2O	„	14,0 % H_2O	0,78

Analyse der 2. Darstellung mit gleichen Mengen:

0,4998 g Sbst. ergaben 0,2030 g Cr_2O_3	entspr.	40,6 % Cr_2O_3	0,27
0,3998 g Sbst. verbr. 19,5 ccm n/10 $KMnO_4$	„	44,4 % V_2O_5	0,24
0,3124 g Sbst. ergaben 0,1258 g Cr_2O_3	entspr.	40,3 % Cr_2O_3	
0,3124 g Sbst. verbr. 15,3 ccm n/10 $KMnO_4$	„	44,6 % V_2O_5	
0,4734 g Sbst. verloren 0,0704 g H_2O	„	14,8 % H_2O	0,82

Als mittlerer Durchschnittswert aus diesen Zahlen ergibt sich für

Cr_2O_3:	39,3 %	daraus At.-Quot.	0,26
V_2O_5:	46,2 %	daraus At.-Quot.	0,25
H_2O:	14,4 %	daraus At.-Quot.	0,8,

und somit das Verhältnis Cr: V: H_2O = 1: 1: 3. Dem Salz kommt also die Formel zu:

$$CrVO_4 . 3H_2O.$$

Die für ein Salz dieser Formel berechneten Werte sind:

Cr_2O_3:	39,2 %
V_2O_5:	46,9 %
H_2O:	13,9 %

und stimmen mit den gefundenen Durchschnittswerten annähernd überein. Dennoch kann man nicht übersehen, daß die Ergebnisse der einzelnen Darstellungen von den berechneten Werten stärker differieren, als es bei den Al- und Fe-Vanadaten der Fall war. Eine Erklärung dafür ist im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Darstellungsversuche Cr:V im Verhältnis 1:1 möglich. Die für diese Darstellung benötigten Mengen waren 1/40 äqu. $CrCl_3 . 6H_2O$ (2,22 g) und 1/40 äqu. NH_4VO_3 (2,9 g). Nachdem die Salze in der bekannten Weise im Bombenrohr zur Umsetzung gebracht waren, abfiltriert, gewaschen und getrocknet waren, wurde ein dunkles, braun-schwarzes Produkt erhalten.

Analyse der 1. Darstellung:

			At.-Quot.
0,4982 g Sbst. ergaben 0,3442 g Cr_2O_3	entspr.	69,0 % Cr_2O_3	0,45
0,4982 g Sbst. verbr. 8,95 ccm n/10 $KMnO_4$	„	16,3 % V_2O_5	0,09
0,2860 g Sbst. ergaben 0,1968 g Cr_2O_3	„	68,8 % Cr_2O_3	
0,2860 g Sbst. verbr. 5,20 ccm n/10 $KMnO_4$	„	16,6 % V_2O_5	
0,1432 g Sbst. verloren 0,0210 g H_2O	„	14,7 % H_2O	0,82

Analyse der 2. Darstellung:

0,4854 g Sbst. ergaben 0,3062 g Cr_2O_3	entspr.	63,1 % Cr_2O_3	0,415
0,4854 g Sbst. verbr. 12,15ccm n/10 $KMnO_4$	„	22,7 % V_2O_5	0,125
0,3146 g Sbst. ergaben 0,1994 g Cr_2O_3	„	63,3 % Cr_2O_3	
0,3146 g Sbst. verbr. 7,95 ccm n/10 $KMnO_4$	„	23,0 % V_2O_5	
0,1618 g Sbst. verloren 0,0230 g H_2O	„	14,2 % H_2O	0,790

Die Werte der einzelnen Darstellungen differieren so erheblich, daß es nicht möglich erscheint, aus einem Durchschnittswert auf die Existenz einer bestimmten Verbindung zu schließen, zumal diese Analysen ein Verhältnis von Cr: V = 5: 1 und 3: 1 aufweisen, während bei den entsprechenden Salzen des Al und Fe das Verhältnis von Al bzw. Fe: V gerade umgekehrt, nämlich 1: 3, ist. In diesem letzten Falle, in dem der prozentuale Ausgangsanteil an V bedeutend höher war, als bei dem vorigen Salze, wird man annehmen können, daß die beiden Komponenten bei ihrer hinsichtlich des Sauerstoffs sehr labilen Natur nicht unverändert nebeneinander fortbestehen, sondern daß sie einer gegenseitigen Oxydation und Reduktion unterliegen. Bei dieser Annahme ist es erklärlich, daß keine bestimmten Körper erhalten wurden.

IV. Prüfung der technischen Methoden zur Gewinnung von V aus vanadinarmen Erzen.

Wie bereits einleitend angeführt, ist es die Aufgabe der vorliegenden Versuche, bei dem stets steigenden Bedarf an V Methoden auf ihre technische Durchführbarkeit und damit auf ihre Rentabilität zu prüfen, die dazu geeignet wären, V aus V-armen Erzen abzuscheiden. Solche Erze sind in der Natur sehr verbreitet. Der geringe Gehalt, und als solcher ist ein Gehalt von 1—5 % V_2O_5 anzusprechen, verleiht der ganzen Aufgabe sein Gepräge. Alle Verfahren, die bei armen Erzen in einem direkten Prozeß durch Schmelzen mit Kohle oder irgendwelchen Reagentien das Vanadin von den bis zu 95 % betragenden Beimengungen trennen wollen, haben wenig Aussicht auf Erfolg, da der Aufwand an Wärme, Chemikalien, Größe und Abnutzung der Apparate in keinem Verhältnis zu dem wirklich vorhandenen und rentabel gewinnbaren Vanadin steht.

Für die vorliegenden Versuche stand ein argentinisches Erz, das im wesentlichen aus Silicaten bestand und das Vanadin zum

Teil als Vanadinit enthielt, in einer Menge von 150 kg zur Verfügung. Da es im Rohzustand die Größe von kopfgroßen Stücken hatte, mußte es sehr fein zermahlen werden, und zwar auf 80 Maschen per laufenden Zoll. Zunächst wurden mehrere Proben zur Analyse entnommen.

Als Durchschnittswert mehrerer untereinander übereinstimmender Analysen ergab sich für

V_2O_5:	1,15 %
CuO:	1,70 %
PbO:	4,80 %
Fe_2O_3:	10,80 %
Gangart:	75,50 %

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß ungefähr 10 g eingewogen wurden, und alsdann mit Königswasser und darauf mit Salzsäure mehrmals abgeraucht wurden. Der Rückstand wurde mit sehr verdünnter Salzsäure-Lösung aufgenommen, abfiltriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion gewaschen. Wenn in einer Probe des Waschwassers kein Bleichlorid mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die zurückgebliebene Gangart geglüht. In dem Filtrat wurde in bekannter Weise durch Abrauchen mit Schwefelsäure das Blei gefällt, das zur Trennung von mitgefällten Erdalkalisulfaten durch eine ammoniakalische Ammonacetat-Lösung aus dem Gemisch der Sulfate herausgelöst wurde. Aus dieser Lösung wurde das Blei nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Lösung, die nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure noch V, Fe und Cu enthielt, wurde durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und durch Fällung mit Kalilauge Fe und Cu vom V getrennt. Die Hydroxyde dieser Metalle mußten, da sie infolge ihrer voluminösen Beschaffenheit noch beträchtliche Mengen Vanadin enthielten, umgefällt werden. In den vereinigten V-haltigen Filtraten wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Reduzieren mit schwefliger Säure das Vanadin durch Kaliumpermanganat bestimmt. Die ausgefällten Hydroxyde des Cu und Fe wurden in Salzsäure gelöst, und durch Schwefelwasserstoff das Cu, und in dem Filtrat davon das Fe durch Ammoniak gefällt. Das ausgefällte Eisenhydroxyd wurde verglüht.

Zunächst war zu untersuchen, ob durch billige mechanische Prozesse eine Separation oder eine gegenüber dem Ausgangsmaterial erhebliche Anreicherung des vanadinhaltigen Bestandteiles des Erzes möglich sei. Eine in dem Krupp-Grusonwerk ausgeführte magnetische Anreicherung erwies sich nicht als zweckmäßig, da der magnetische Anteil ungefähr denselben V_2O_5-Gehalt hatte wie der unmagnetische Teil. Eine durch die Firma Humboldt ausgeführte Flotation dürfte ebenfalls nicht anwendbar sein, da in dem Konzentrat nur ca. 35 % der gesamten Vanadinsäure enthalten sind und es naturgemäß nicht möglich ist, von vornherein mit einem Verlust von 65 % zu beginnen. Im Rahmen dieser Bedingungen kamen für die Gewinnung des Vanadins aus dem armen Erz nur noch Naßextraktions-Verfahren in Frage.

1. Ueber die Extraktion von vanadinarmen Erzen mit Säuren. Klavitters*) Verfahren.

Diesem Verfahren entsprechend wird das auf mindestens 20 Maschen per laufenden Zoll zerkleinerte Erz 12 Stunden lang unter Rühren bei 80° mit 10 %iger Schwefelsäure gelaugt. Die Säuremenge beträgt an Gewicht das Sechsfache der vorhandenen V_2O_5. Nach dem Filtern wird mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen. Aus der Lauge wird bei 60—70° durch Zusatz von Eisenfeilspänen innerhalb 1—2 Stunden das Kupfer gefällt. Die Lösung darf dabei nicht neutralisiert werden. Nach dem Filtern wird bei 80—100° durch Zusatz von Eisen unter starkem Rühren das Vanadin gefällt, was 5—6 Stunden in Anspruch nimmt. Die Fällung wird nach dem Filtern mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei schwacher Rotglut gesintert. Das Produkt enthält dann nach Klavitter

50—60 % V_2O_5, 30—35 % Al_2O_3, 10—15 % Fe_2O_3.

Die technische Ausführung ist nicht zu kompliziert. Aus einem Steinbrecher, dessen tägliche Kapazität 50 t Erz beträgt, gelangt dieses über eine Kugelmühle in einen Vorratsbehälter und von dort in fünf verschiedene Laugetanks von einem Fassungsvermögen von je 15 cbm. Auf je 10 t Erz werden 720 kg Schwefelsäure und 9 cbm Wasser bemessen. Nach erfolgter Laugung gelangt der

*) Aus unveröffentlichten technischen Vorschriften.

Inhalt der Tanks auf die Filteranlage, von wo aus das Filtrat in Vorrattanks und der Rückstand mit einem restlichen Gehalt von ca. 0,3 % entsprechend 25 % der gesamten V_2O_5 auf die Halden befördert wird. Aus den Sammeltanks gelangt die Lauge zunächst in die Kupferfälltrommel und sodann in den Vanadinfälltank. Darauf muß das Produkt noch eine Filterpresse, einen Filterkuchentrockenofen, einen Röstofen und eine Walzenmühle passieren. Diese geschilderte Anlage soll in der Lage sein, 500 kg Konzentrat eines an V_2O_5 50—55 %igen Produktes täglich zu liefern.

Diese Ergebnisse bedurften einer näheren Prüfung, insbesondere die Frage des Verlustes von 25—30 % des gesamten V_2O_5-Gehaltes bei der Laugung.

A. Prüfung der Extraktion.

Für die einzelnen Versuche wurde je 1 kg Erz verwendet. Klavitter wendet die sechsfache Menge Schwefelsäure an, bezogen auf die vorhandene V_2O_5 in 10 %iger Lösung. Für die im kg. enthaltenen 11,5 g V_2O_5 wurden 69 g Schwefelsäure gebraucht und zu einer 10 %igen Lösung verdünnt. Die Extraktion erfolgte entsprechend der Ausführung in der Praxis in Porzellangefäßen bei ständigem Rühren und Erhitzen auf 90°. Die Analyse erfolgte in der Weise, daß die gefilterte Lauge auf ein bestimmtes Volumen, meistens 1 Liter, aufgefüllt wurde, und eine Probe von 25 ccm entnommen wurde. Diese grünlich-blaue Probe wurde mit Wasserstoffsuperoxydlösung vollständig oxydiert, bis sie eine dunkelrote Färbung — die Farbe der Pervanadate — angenommen hatte. Alsdann wurden mit Kalilauge die Metalle ausgefällt, die Fällung wegen größerer Mengen adsorbierten Vanadins nochmals umgefällt, und in den vereinigten Filtraten das Vanadin nach Reduktion mit SO_2 mit Kaliumpermanganat titriert. Es wurden zunächst 4 Extraktionen von je 1 kg Erz, das 11,5 g V_2O_5 enthielt, mit je 750 ccm 10 %iger Schwefelsäure bei zwölfstündiger Extraktionszeit ausgeführt. Auf je 25 ccm Lauge, entnommen einem Liter, wurden verbraucht:

1.) 21,95 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 8,00 g V_2O_5 also 69,6 % Ausbeute
2.) 21,80 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 7,94 g V_2O_5 also 69,1 % Ausbeute
3.) 21,75 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 7,92 g V_2O_5 also 68,8 % Ausbeute
4.) 21,80 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 7,94 g V_2O_5 also 69,1 % Ausbeute

Ein weiterer Versuch ergab: 5 kg Erz wurden mit 3,5 Ltr. 10 %iger Schwefelsäure bei 90° ausgelaugt. Den erhaltenen 5 Litern Lauge wurden 50 ccm zur Analyse entnommen, die 45,6 ccm n/10 $KMnO_4$ verbrauchten. Es wurde also eine Ausbeute von 72,1 % der im Erz enthaltenen V_2O_5 erzielt.

Diese Versuche zeigen, daß bei der Extraktion des Erzes mit 10 %iger Schwefelsäure bei 90° nur ca. 70 % der vorhandenen V_2O_5 gewonnen werden.

Um nach diesen Ergebnissen den Einfluß der Konzentration einerseits und den der Zeit andererseits auf die Ausbeute bei Extraktion des Erzes festzustellen, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, die die in folgender Tabelle angegebenen Ergebnisse hatte. Bei diesen Versuchen wurde stets mit einem Säureüberschuß an Schwefelsäure (2 Ltr./kg Erz) gearbeitet, wobei die Konzentration zwischen 5 %, 10 % oder 15 %, und die Extraktionszeit zwischen 6, 12 oder 24 Stunden variiert wurde.

Tabelle 1.

Konz. der Säure	Dauer der Extraktion	Verbr. n/10 $KMnO_4$ f. 20 ccm aus 2 Ltr. Lsg.	Ausbeute an extrah. V_2O_5
5 %	6 Std.	3,95 ccm	31,3 %
10 %	6 Std.	7,45 ccm	59,0 %
10 %	12 Std.	8,8 ccm	69,5 %
10 %	24 Std.	8,8 ccm	69,7 %
15 %	12 Std.	8,85 ccm	70,0 %

Diese Versuchsreihe beweist, daß bei der Extraktion mit Schwefelsäure eine höhere Ausbeute als 70 % der vorhandenen V_2O_5 nicht erreicht werden kann. Um jedoch diese Ausbeute zu erzielen, ist mindestens eine 12-stündige Laugungszeit bei 10 %-iger Säurekonzentration notwendig. Ferner ergibt sich aus diesen Zahlen, daß ein längeres Extrahieren, sowie die Anwendung einer 15 %igen Säurekonzentration die Ausbeute nicht verbessern.

B. Vorbehandlung des Erzes durch Reduktion.

Die bisherigen Ergebnisse führten zu folgenden Erwägungen. Es hatte sich gezeigt, daß 10 %ige Schwefelsäure in der Lage ist, 70 % der im Erz vorhandenen Vanadinsäure herauszulösen, daß jedoch 30 % stets ungelöst zurückblieben. Zunächst mußte

man zu der Annahme gelangen, daß diese 30 % in anderer Form im Erze gebunden sein könnten, als die löslichen 70 %, und um diesen Gedanken zu verfolgen, wurde eine Vorbehandlung des Erzes versucht. Es erschien möglich, daß Vanadinsäure (V_2O_5) nach ihrer Reduktion zu V_2O_4 infolge seiner höheren Basizität sich vollständig in Säuren lösen würde.

Es wurden daher Proben des feingepulverten Erzes mit 10 % an gepulverter Holzkohle gemengt und je 1 kg dieses Gemenges im Tiegelofen geglüht. Dieses Material wurde, um einen Vergleich zu ermöglichen, unter denselben Bedingungen extrahiert, wie es bei den in voriger Tabelle nicht reduzierten angeführten Versuchen geschah. (Tabelle 2)

Tabelle 2.

Konz. der Säure	Dauer der Extraktion	Verbr. n/10 $KMnO_4$ f. 20 ccm aus 2 Ltr. Lsg.	Ausbeute an extrah. V_2O_5
5 %	6 Std.	1,55 ccm	12,2 %
10 %	6 Std.	5,05 ccm	40,0 %
10 %	12 Std.	9,00 ccm	71,3 %
10 %	24 Std.	12,10 ccm	95,5 %
15 %	12 Std.	9,35 ccm	74,0 %

Diese Versuche zeigen, daß eine Vorbehandlung des Erzes in Form einer Reduktion die Ausbeute nicht verbessert. Das Ergebnis von 95,5 % bei 24-stündiger Extraktionszeit, das aus dem Rahmen der übrigen Resultate etwas herausfällt, hat, wenn es nicht zufälliger Natur ist, keinerlei praktische Bedeutung, da der bedeutende durch die 24-stündige Extraktion verursachte Mehrverbrauch an Wärme die in diesem Falle größere Ausbeute nicht lohnen würde.

Da die Versuche zur Extraktion eines vorher reduzierten Erzes eine Vollständigkeit des Aufschlusses nicht erreichten, wurde versucht, dieses Ziel mit einem vorher oxydierten Produkt zu erreichen.

C. Versuche zur Extraktion eines oxydierten Materials.

Um diese Oxydation herbeizuführen, wurde 1 kg Erz mit 50 g Salpeter und 50 g Magnesiumchlorid geglüht. Das sich hierbei entwickelnde Chlor sollte, außer der Oxydation, das durch Säuren

nicht lösbare V in $VOCl_3$ überführen. Um eine erhebliche Verflüchtigung dieser Verbindung zu vermeiden, durfte die Temperatur nicht über 500° gesteigert werden. Das oxydierte Produkt, das eine dunklere, etwa rotbraune Färbung angenommen hatte, wurde mit 2 kg 10 %iger Schwefelsäure 8 Stunden lang extrahiert. Das Ergebnis dreier Versuche war folgendes:

Tabelle 3.

Konz. der Säure	Dauer der Extraktion	Verbr. n/10 $KMnO_4$ f. 20 ccm aus 2 Ltr. Lsg.	Ausbeute an extrah. V_2O_5
10 %	8 Std.	11,4 ccm	90 %
10 %	8 Std.	5,4 ccm	43 %
10 %	8 Std.	11,0 ccm	88 %

Wie ersichtlich, führt auch eine vorhergehende Oxydation nicht zu einer vollständigen Extraktion. Den Einfluß einer zu hohen Temperatur auf das Ergebnis zeigt der zweite Versuch. Es ist in diesem Falle anzunehmen, daß ein Teil des Vanadins sich als $VOCl_3$ verflüchtigte, und daß sich die durch zu starkes Glühen gebildeten Oxyde nicht durch Säure aufschließen lassen.

Diese Versuche zeigen, daß eine Vorbehandlung des Erzes sowohl in oxydierendem als auch in reduzierendem Sinne die Ausbeute nicht verbessert. Die Versuche sind ausgeführt worden, um Aufschluß über die Lösungsvorgänge zu erhalten, trotzdem es von vornherein klar war, daß sie, selbst wenn sie erfolgreich wären, sich technisch bei so vanadinarmen Erzen nicht würden anwenden lassen, da der Aufwand an Heizmaterial sich wirtschaftlich nicht rentieren würde.

D. Extraktion mit Säuregemischen.

Es mußte nun untersucht werden, ob die Vanadinsäure in der vorliegenden Wertigkeitsstufe dem Aufschluß durch Schwefelsäure besondere Schwierigkeiten verursachte, die bei anderen Säuren nicht in Erscheinung treten würden. Der Anwendung von reiner Salzsäure stehen jedoch bedeutende technische Hindernisse, besonders durch die nicht so große Widerstandsfähigkeit des Gefäßmaterials entgegen. Daher wurde versucht, die Salzsäure im Gemisch mit Schwefelsäure zur Extraktion zu verwenden. Es wurde eine größe-

re Anzahl Versuche mit je 1 kg Erz ausgeführt, für die zunächst 2 Ltr. eines Säuregemisches verwendet wurden, das zu 60 Teilen aus 10 %iger Schwefelsäure und zu 40 Teilen aus 10 %iger Salzsäure bestand. Die Extraktionszeit betrug 8 Stunden. Es wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4.

Zusammensetzg. des Gemisches	Dauer der Extraktion	Verbr. n/10 $KMnO_4$ f. 20 ccm aus 2 Ltr. Lsg.	Ausbeute an extrah. V_2O_5
60/40	8 Std.	11,75 ccm	93 %
60/40	8 Std.	12,50 ccm	99 %
60/40	8 Std.	12,40 ccm	99 %
60/40	8 Std.	12,60 ccm	100 %

Zu diesen Werten ist noch zu bemerken, daß das Material zu den ersten beiden Versuchen vor der Extraktion durch Glühen mit Kohle reduziert war. Ein Einfluß im Sinne einer Verbesserung der Ausbeute ist also durch das Reduzieren auch hier nicht zu erkennen.

Es war weiterhin zu prüfen, wie sich ein Säuregemisch anderer Zusammensetzung verhalten würde. Es wurden nun bei folgenden Versuchen auf 1 kg Erz 2 Ltr. Säure bemessen, die zu 80 Teilen aus 10 % Schwefelsäure und zu 20 Teilen aus 10 %iger Salzsäure bestanden.

Tabelle 5.

Zusammensetzg. des Gemisches	Dauer der Extraktion	Verbr. n/10 $KMnO_4$ f. 20 ccm aus 2 Ltr. Lsg.	Ausbeute an extrah. V_2O_5
80/20	8 Std.	10,8 ccm	85,5 %
80/20	8 Std.	11,5 ccm	91,0 %
80/20	8 Std.	10,15ccm	80,5 %
80/20	8 Std.	10,5 ccm	83,0 %

Man kann aus diesen Zahlen erkennen, daß ein Gemisch 60/40 einem solchen von 80/20 überlegen ist, und daß ein Reduzieren des Materials mit Kohle vor der Extraktion, wie es bei den Versuchen 3 und 4 geschah, eine Verbesserung der Ausbeute nicht herbeizuführen vermag. Bei diesen Versuchen wurde eine Extraktionszeit von 8 Stunden gewählt, die also bedeutend unter der von Klavitter angegebenen Zeit liegt. Es mußte nunmehr noch

festgestellt werden, welche Zeit mindestens notwendig ist, um eine vollständige Extraktion zu erreichen.

Tabelle 6.

Zusammensetzg. des Gemisches	Dauer der Extraktion	Verbr. n/10 $KMnO_4$ f. 20 ccm	Ausbeute an aus 2 Ltr. Lsg. extrah. V_2O_5
60/40	6 Std.	12,50 ccm	99,%
60/40	6 Std.	12,35 ccm	98 %
60/40	5 Std.	11,10 ccm	88 %
60/40	5 Std.	11,35 ccm	90 %

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei Anwendung eines Gemisches von H_2SO_4/HCl wie 60/40 eine vollständige Extraktion in 6 Stunden zu erreichen ist.

Tabelle 7 S. 56 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate bei Extraktionen mit Schwefelsäure und Säuregemischen von gewöhnlichem und reduziertem Erz bei den verschiedenen Säurekonzentrationen und Extraktionszeiten.

Die letzte der noch in diesem Zusammenhange zu prüfenden Fragen war die der anzuwendenden Säuremengen. Die bei diesen Versuchen angewandte Menge von 2 Litern 10 %iger Säure pro kg Erz ist außerordentlich hoch und entspricht ungefähr dem 17,5-fachen der vorhandenen Vanadinsäure, während Klavitter z. B. nur das 6-fache anwendet. Eine Verringerung der angewendeten Menge wurde nun in der Weise vorgenommen, daß das bisher benutzte Säuregemisch zur mehrfachen Extraktion in einem sogenannten Kreisprozeß verwendet wurde. Die Vorteile einer solchen Arbeitsweise sind, wie noch näher ausgeführt werden wird, erheblich.

Es war nun zu prüfen, wie oft ein Säuregemisch der benutzten Konzentration (auf 1 kg 1,2 Ltr. 10 %iger H_2SO_4 und 0,8 Ltr. 10 %iger HCl, also 60 % / 40 %) die vollständige Extraktion von neuem Erz zuließ. Es wurden zwei voneinander unabhängige Versuche in der gleichen Weise ausgeführt. 4 kg Erz wurden mit 8 Litern dieses Säuregemisches unter 6-stündigem Rühren bei 90° ausgelaugt, abfiltriert, das Volumen der Lösung auf 8 Ltr. aufgefüllt und 25 ccm zur Analyse entnommen. Die jetzt einmal benutzte Lauge wurde ein zweites Mal zur Extraktion von weiteren

4 kg Erz verwendet, eine 25-ccm-Probe zur Analyse der wiederum auf 8 Ltr. aufgefüllten Lösung entnommen, und so ein drittes und viertes Mal.

Tabelle 7.

Dauer der Extraktion	Art u. Zusammensetzg. der Säure	Ausbeute d. insges. vorh. V_2O_5	Vorbehandlung des Erzes
6 Std.	H_2SO_4 5 %	31,3 %	—
6 Std.	„ 10 %	59,0 %	—
12 Std.	„ 10 %	69,5 %	—
24 Std.	„ 10 %	69,7 %	—
12 Std.	„ 15 %	70,0 %	—
6 Std.	„ 5 %	12,2 %	vor dem Extrahieren
6 Std.	„ 10 %	40,0 %	mit Kohle reduziert.
12 Std.	„ 10 %	71,3 %	„
24 Std.	„ 10 %	95,5 %	„
12 Std.	„ 15 %	74,0 %	„
8 Std.	„ 10 %	90,0 %	vor dem Extrahieren
8 Std.	„ 10 %	43,0 %	durch $KNO_3/MgCl_2$
8 Std.	„ 10 %	88,0 %	chloriert
8 Std.	Gemisch H_2SO_4/HCl	93,0 %	mit Kohle reduziert
8 Std.	im Verhältnis 60/40	99,0 %	„
8 Std.	(10 %)	99,0 %	—
8 Std.	„	100,0 %	—
8 Std.	Gemisch H_2SO_4/HCl	85,5 %	—
8 Std.	im Verhältnis 80/20	91,0 %	—
8 Std.	(10 %)	80,5 %	mit Kohle reduziert
8 Std.	„	83,0 %	„
6 Std.	Gemisch H_2SO_4/HCl	99,0 %	—
6 Std.	im Verhältnis 60/40	98,0 %	—
5 Std.	(10 %)	88,0 %	—
5 Std.	„	90,0 %	—

Die Ergebnisse sind folgende:

Tabelle 8.

Nach d. Extrakt.	Verbr. an $KMnO_4$ in ccm		Ausbeute an V_2O_5	
Nr.	a	b	a	b
1	15,8	15,6	100 %	100 %
2	31,5	31,3	100 %	99 %
3	46,5	45,5	98 %	96 %
4	49,25	47,4	78 %	75 %

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die Säurekonzentration der angewandten Gemische zu einer dreimaligen annähernd vollständigen Extraktion ausreichend ist. Eine vierte Extraktion verläuft nicht mehr vollständig. Wie bereits erwähnt, ist es rationeller, einen Säureüberschuß anzuwenden und dann mit derselben Lauge wiederholt zu extrahieren, als mit einer an Säure ärmeren Lauge zu arbeiten, und diese nur einmal zur Extraktion zu verwenden. Der Säureverbrauch ist zwar in beiden Fällen ungefähr der gleiche. Der Unterschied beruht vielmehr darin, daß man bei dreimaliger Verwendung derselben Lauge eine dreimal so konzentrierte Lösung erhält, als bei einer nur einmaligen Verwendung der Lauge. Dies bedeutet wärmetechnisch einen großen Vorteil, denn, wie noch näher ausgeführt werden wird, die häufig mit Eisen vorgenommene Fällung des Vanadins nimmt ungefähr 8 Stunden bei einer Temperatur von 90 ° in Anspruch, und die Unkosten verringern sich naturgemäß sehr bedeutend, wenn es gelingt, durch Verringerung des Volumens der Lösungen auf ein Drittel den Wärmeverbrauch für diesen Teil des Prozesses auf ungefähr denselben Bruchteil herabzusetzen. Eine wesentliche Verbesserung der Rentabilität ist ferner darin zu erblicken, daß für die einzelne Extraktion statt 12 Stunden nur 6 Stunden erforderlich sind.

2. Fällung des Vanadins aus sauren Lösungen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind die Methoden, das Vanadium aus seinen Lösungen abzuscheiden, meistens ziemlich kompliziert dadurch, daß sie einen bedeutenden Verbrauch an Reagentien erfordern, die gar nicht oder nur mit großen Kosten zu reagieren sind; ferner dadurch, daß sie bestimmte Bedingungen,

wie Alkalität der Lösung und damit Abwesenheit der Metalle erfordern. Als weitere Komplikation kommt hinzu, daß es bis auf das Verfahren von Saklatvalla nicht möglich ist, Vanadinsäure selbst zu erhalten, sondern nur Metallvanadate, z. B. des Bleis und des Bariums, die ihrerseits erst eine weitere Verarbeitung notwendig machen. Diese Weiterverarbeitung der erhaltenen Vanadinverbindungen in ein technisch verwendungsfähiges Präparat verursacht außer weiteren Kosten auch Verluste an Material, die sich wiederum bei armen Vanadinvorkommen entscheidender bemerkbar machen, als bei reichen Vorkommen.

Die im theoretischen Teile der Arbeit angeführten Versuche, das Vanadium als Barium- oder Manganvanadat zu fällen, lassen sich trotz ihrer quantitativ günstigen Ergebnisse im vorliegenden Falle nicht praktisch verwerten, da sie, wie erwähnt, nur aus alkalischen Lösungen vollständig ausfallen. Die bei den Extraktionen mit Säuren erhaltenen sauren Lösungen scheiden aber beim Versetzen mit Alkalien außer den Metallen einen erheblichen Teil des Vanadium mit ab. Daher eignen sich diese Verbindungen nicht zur Trennung des Vanadins von den übrigen Metallen.

A. Abscheidung des Vanadins aus sauren Lösungen nach Klavitter.

Klavitter verwendet zur Abscheidung des Vanadiums aus den sauren Extraktlösungen Eisenfeilspäne, die als Abfallprodukt sehr billig sind. Er erhält alsdann ein Produkt, das 50—60 % Vanadinsäure, 30—35 % Aluminiumoxyd, 10—15 % Eisenoxyd enthält. Die Ausführung erfolgt in der Weise, daß in die saure Lösung bei 60—70° unter dauerndem Rühren Eisenfeilspäne eingetragen werden, die wegen ihrer stärker elektronegativen Natur das Kupfer aus der Lösung abscheiden. Nach dem Abfiltrieren wird die noch saure Lösung auf 90° erhitzt, und dann durch weiteren Eisenzusatz in 5—6 Stunden unter fortwährendem Erhitzen und Rühren bis zum Aufhören der Gasentwicklung, und damit bis zur vollständigen Neutralisation, das Vanadium als graugrüner, feinpulveriger Niederschlag abgeschieden. Die notwendige Menge Eisen entspricht 100 % des gefällten Kupfers + 100 % der gefällten Vanadinsäure. Der erhaltene Niederschlag ward alsdann getrocknet,

geglüht und gepulvert. Klavitter gibt an, daß die Ausfällung des Vanadiums aus der Lauge nahezu vollständig sei.

B. Prüfung der Fällung des Vanadiums aus sauren Lösungen mittels Eisen.

Es wurden 3 kg Erz in bekannter Weise ausgelaugt und das Volumen der Lösung auf 6 Liter aufgefüllt. Für 25 ccm dieser Lösung wurden zur Vanadinsäurebestimmung 15,0 ccm n/10 $KMnO_4$ verbraucht, d. h. die Lösung enthielt in 6 Litern **32,8 g** V_2O_5. 3 Liter dieser Lösung, entsprechend 16,4 g V_2O_5, wurden zur Fällung mit Eisen entnommen. Der nach obigen Angaben erhaltene Niederschlag wog nach dem Glühen 30,3 g.

Analyse:

0,3030 g Sbst. verbr. 14,1 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 42,3 % V_2O_5. Mithin enthielt das 30,3 g wiegende Produkt 12,8 g Vanadinsäure, was einer Ausbeute von **78,1** % entspricht.

2. Versuch. 4 kg Erz wurden extrahiert und die Lösung auf 8 Liter aufgefüllt. Eine Probe von 25 ccm verbrauchte 15,8 ccm n 10 $KMnO_4$ zur Vanadinsäurebestimmung, entsprechend 46 g V_2O_5 in 8 Litern. Es wurden 4 Liter, enthaltend 23 g V_2O_5, zur Fällung verwendet. Das erhaltene Produkt wog nach dem Glühen 43,5 g.

Analyse:

0,4350 g bSst. verbr. 19,2 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 40,1 % V_2O_5. Mithin enthielt das 43,5 g wiegende Produkt 17,48 g Vanadinsäure, entsprechend einer Ausbeute von **76** %.

Diese Zahlen zeigen, daß es nicht gelingt, das gesamte in der Lösung vorhandene Vanadium durch Eisen auszufällen. Da jedoch der Aufschluß des im Erz vorhandenen Vanadiums vollständig gelingt, kann man mit einer endgültigen Ausbeute von durchschnittlich 77 % Vanadium rechnen.

3. Alkalische Aufschlußverfahren.

A. Schneiders Verfahren.

Wie bereits aus der Einleitung her bekannt ist, gibt es eine Anzahl Verfahren, die sich nicht der Säuren, sondern der Alkalien als Aufschlußmittel bedienen. Daß diese verschiedene Anwen-

dungsweise möglich ist, liegt in der amphoteren Natur des Vanadiums, mit Säuren und Basen Salze zu bilden, begründet. Die Alkalien können nun wiederum in verschiedener Form zur Einwirkung gelangen, nämlich indem sie mit dem Material geschmolzen werden, oder indem sie als Laugen in wässeriger Lösung zur Anwendung gelangen. Jene Art der Anwendung kann aus den bereits erwähnten Gründen in dem vorliegenden Falle nicht benutzt werden. Zu entscheiden war noch die Frage, ob die Alkalien als Hydroxyde, z. B. Kalilauge, oder als Sulfide verwendet werden sollten. Gegen die Anwendung von reiner Kalilauge sprach der Umstand, daß in diesem Falle bei der Neutralisation durch Säuren die in großen Mengen ausfallende kolloidale Kieselsäure, die ja als gutes Adsorbens für Vanadinsäure bekannt ist, die Ausbeute sehr verschlechtern würde. Außerdem würde die Vanadinsäure beim Neutralisieren der verdünnten alkalischen Vanadatlösungen nur unvollkommen ausfallen. Obwohl die Anwendung von Schwefelalkalien solche Mängel nicht erwarten ließen, war sie auf Grund der im theoretischen Teil der Arbeit gemachten Erfahrungen nicht allzu aussichtsreich, denn es war bekannt, daß vollständig sulfurierte Sulfosalze des Kaliums nicht existieren, und ferner geht aus den Arbeiten von Claasen hervor, daß die Ausfällung von Vanadinsulfid aus Sulfosalzlösungen nicht quantitativ erfolgt. Ein zur Gewinnung von Vanadium aus diesem Erz ausgearbeitetes Verfahren ist das Schneider-Verfahren*). Die Extraktion erfolgt hierbei mit Natriumsulfid unter Zusatz von Aetznatron. Nachdem das Vanadium als Sulfovanadat in Lösung gegangen ist, wird mit verdünnter Schwefelsäure Vanadinsulfid ausgefällt.

Die Ausführung erfolgt in der Weise, daß je 1000 kg des auf 40 Maschen per laufenden Zoll zerkleinerten Erzes in einen der 6 Laugetanks gelangen, wo sie mit 1 cbm einer Lauge aus 100 kg Natriumsulfid und 20 kg Aetznatron durch dreistündiges Kochen gelaugt werden. Diese Lauge kann noch ein zweites Mal verwendet werden. Sie gelangt alsdann in einen hölzernen Fälltank, wo die Ausfällung des Vanadinsulfids mit der berechneten Menge Schwefelsäure erfolgt. Der Inhalt dieses Tanks wird gefiltert und der Rückstand in einem Röstofen auf Vanadinsäure geröstet. Die

*) Aus unveröffentlichten technischen Arbeiten.

abfließende Lauge, die noch erheblich vanadinhaltig ist, gelangt in einen hölzernen Reduziertank, wo sie durch Kochen mit 1,5 kg Melasse reduziert wird. Es erfolgt eine Neutralisation durch eine 10 %ige Quebracholösung in einem besonderen hölzernen Tank. Dabei tritt eine weitere Fällung des nach der Neutralisation mit Schwefelsäure gelöst gebliebenen Vanadiums ein. Dieser Fällung ist jedoch nach dem Rösten gemäß den Angaben von Schneider As, P und SiO_2 in größerem Maße beigemengt und ist daher nur als zweitklassiges Verkaufsprodukt zu bewerten. Diese Anlage soll in der Lage sein, täglich 20 t Erz zu verarbeiten.

B. Versuche zur Extraktion von Vanadium mit schwefelalkalischen Laugen.

5 kg Erz wurden mit 800 g Natriumsulfid, 150 g Aetznatron und 5 Ltr. Wasser unter dauerndem Rühren 6 Stunden lang gekocht. Darauf wurde abfiltriert und mit natriumsulfidhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat, das ein Volumen von 6 Ltr. hatte, wurde in zwei Hälften geteilt und in dem einen Teil durch vorsichtigen Zusatz von 5 %iger Schwefelsäure bis zur Neutralisation gegen Lackmus das Natriumsulfovanadat zersetzt. Das ausgeschiedene Vanadinsulfid wurde geröstet und war von gelblicher Farbe. Das Gewicht betrug 110 g.

Analyse: 1,100 g wurden eingewogen, mit Soda geschmolzen, ausgelaugt, und in der Vanadatlösung in bekannter Weise das Vanadin bestimmt.

1,100 g Sbst. verbr. 14,25 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 11,8 % V_2O_5

Da in den angewandten 5 kg Erz 57,6 g Vanadinsäure enthalten sind, ist eine Ausbeute von 45 % erreicht worden. Das Produkt enthielt bedeutende Mengen Kieselsäure und setzte dadurch den Gehalt an Vanadinsäure auf die erwähnten 11,8 % herab.

Der Aufschluß mit Schwefelalkalien wurde noch einmal wiederholt, indem 5 kg Erz mit einer Lauge, bestehend aus 5 Ltr. Wasser, 1500 g Natriumsulfid und 100 g Aetznatron, bei 90° unter dauerndem Rühren 4 Stunden lang erhitzt wurden. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit natriumsulfidhaltigem Wasser ausgewaschen und aus dem Filtrat mit verdünnter 5 %iger Schwefelsäure Vanadinsulfid ausgefällt.

Dieses wog nach dem Glühen 121 g; davon waren
in Salzsäure löslich 13,94 % V_2O_5
in Salzsäure unlöslich 4,28 % V_2O_5, die durch Soda aufgeschlossen wurden,
gesamt: 18,22 % V_2O_5 = 22,00 g.

Auf 54 g der Theorie bedeutet das eine Ausbeute von 40,8 %.

Damit fanden die Versuche, mit Schwefelalkalien aufzuschließen, ihren Abschluß.

4. Versuch, das Vanadium aus den sauren Extraktionslösungen mit Hilfe der Sulfosalze abzuscheiden.

Nach diesen Ergebnissen der schwefelalkalischen Extraktion wurde noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, dieses Verfahren mit dem sauren Extraktionsverfahren derartig zu kombinieren, daß die sauren Laugen, die also sämtliches im Erz vorhandene Vanadium enthielten, nach erfolgter Neutralisation durch Aetznatron mit Natriumsulfid gekocht wurden, um das Vanadin herauszulösen. Aus den auf diese Weise erhaltenen Sulfosalzlösungen sollte dann durch Fällen mit Säuren und Glühen des gefällten Sulfids eine möglichst reine Vanadinsäure erhalten werden. Aber auch hier bestätigte sich die Erfahrung der analytischen Chemie, daß Vanadinsulfid aus solchen Lösungen nicht vollständig ausgefällt werden kann. Die Ausbeuten mehrerer Versuche, deren analytische Daten weiter unten folgen, stiegen im besten Falle auf 80 % der in Lösung vorhandenen Vanadinsäure, sodaß eine technische und wirtschaftliche Verbesserung der Methode gegenüber der Ausfällung mit metallischem Eisen nicht erzielt wurde.

Bei der Anwendung der Methode, mittels Schwefelalkali das Vanadium aus den sauren Extrakten herauszulösen, wurden zunächst 2 Liter einer sauren Extraktlösung, die 11,5 g Vanadinsäure enthielt, mit Aetznatron neutralisiert und darauf weitere 50 g Aetznatron und 150 g technisches Natriumsulfid hinzugegeben. 2 Stunden lang wurde unter Rühren auf 90° erhitzt. Der Rückstand enthielt nur Spuren von Vanadium. Das Filtrat wurde unter Erwärmen durch 5 % Schwefelsäure neutralisiert, wobei Vanadinsulfid ausfiel. Dieses wurde durch Rösten in Oxyd übergeführt und hatte dann ein Gewicht von 27,2 g.

Analyse:

0,272 g Sbst. verbr. 6,7 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 22,4 % V_2O_5.

In den erhaltenen 27,2 g Oxyd sind somit 6,1 g V_2O_5 enthalten. Bei einer Ausgangsmenge von 11,5 g entspricht dies einer Ausbeute von **53** % Vanadinsäure.

Diese Versuche wurden noch mehrfach wiederholt, wobei immer von 2 Ltr. einer 11,5 g V_2O_5 enthaltenden Lösung ausgegangen wurde. Bei den folgenden Versuchen wurde ein bedeutender Ueberschuß an Aetznatron angewendet, der die Ausbeute verbesserte. Zu 2 Ltr. der 11,5 g V_2O_5 enthaltenden Lösung wurden nach dem Neutralisieren mit Aetznatron weitere 100 g Natron und 150 g Natriumsulfid zugegeben. Das durch Schwefelsäure gefällte Produkt wog nach dem Glühen 39 g.

Analyse:

0,390 g Sbst. verbr. 9,1 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 21,2 % V_2O_5. In dem Produkt sind demnach 8,3 g Vanadinsäure enthalten, was einer Ausbeute von **72** % entspricht.

Bei dem Neutralisieren der sauren Lösung mit Ammoniak und darauffolgendem Kochen mit Schwefelammonium wurde bei der Fällung des Vanadins eine so unvollständige Ausbeute erhalten, daß auf eine Analyse verzichtet wurde.

Die Versuche, das Vanadin aus den sauren Lösungen mit Aetznatron und Natriumsulfid zu extrahieren, lieferten immer dunkelgelb-bräunliche Lösungen. Erst bei Zusatz von festem Salmiak trat die für Natriumsulfovanadate typische rubinrote Färbung auf. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge wurden noch 100 g Aetznatron und 150 g Natriumsulfid zugesetzt. Vor der Ausfällung wurden noch 20 g Salmiak zugegeben. Das ausgefällte Produkt wog nach dem Glühen 39,4 g.

Analyse:

0,394 g Sbst. verbr. 9,7 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 22,4 % V_2O_5.

Diese 22,4 % entsprechen einer Ausbeute von **76,7** % Vanadinsäure. Sie war also nicht erheblich verschieden von dem ohne Salmiakzusatz erhaltenen Ergebnis.

Bei dem letzten Versuche wurde nach dem Neutralisieren mit Natronlauge 100 g Aetznatron, 150 g Natriumsulfid und 60 g Schwefel zugesetzt, und darauf unter Rühren 2 Stunden weiter gekocht. Das ausgefällte Produkt wog nach dem Glühen 39,6 g.

Analyse:

0,396 g Sbst. verbr. 10,1 ccm n/10 $KMnO_4$ entspr. 23,2 % V_2O_5.

Die Ausbeute beträgt demnach 80 %.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

In der Einleitung zu vorstehender Arbeit ist eine zusammenfassende Schilderung der technischen Bedeutung des Vanadiums gegeben und es wird auf die Probleme der Gewinnung von Vanadinsäure aus vanadinarmen Erzen hingewiesen. Die folgenden Versuche sollten der Kritik bzw. der Verbesserung zweier hierzu vorgeschlagener technischer Verfahren dienen.

I. Als Vorstudie zu diesen Versuchen wurde zum Zwecke der Ausfällung von Vanadinsäure, sowohl zur Analyse, wie evtl. zu technischen Zwecken, die Fällbarkeit der Vanadinsäure als Barium- und Manganvanadat geprüft und Löslichkeitsbestimmungen der Bariumvanadate ausgeführt.

II. Es wurde die Entstehung von Sulfovanadaten in schwefelalkalischen Lösungen untersucht und in Uebereinstimmung mit den älteren Ergebnissen von Krüss und Ohnmais gefunden, daß nur das gut charakterisierte Ammoniumsulfovanadat $(NH_4)_3VS_4$ als vollständig sulfuriertes Vanadat entsteht, während Schwefelkalium und Schwefelnatrium nur Oxysulfovanadate wechselnder Zusammensetzung bilden. Dieses Ergebnis war für die technische Verwendung einer schwefelalkalischen Extraktion zur Gewinnung von Vanadin von Wichtigkeit.

III. Wegen des möglichen Vorkommens in Mineralien wurde versucht, die bisher noch unbekannten Vanadate des dreiwertigen Chroms darzustellen. Es gelang hierbei, die folgenden gut kristallisierten Verbindungen zu erhalten:

1. Aluminiumorthovanadat: $AlVO_4 . 10\,H_2O$,
2. Dreibasisches Aluminiummetavanadat: $Al(VO_3)_3 . 10\,H_2O$
3. Ferriorthovanadat: $FeVO_4 . 1{,}5\,H_2O$
4. Dreibasisches Ferrimetavanadat: $Fe(VO_3)_3 . 4{,}5\,H_2O$
5. Chromiorthovanadat: $CrVO_4 . 3\,H_2O$.

IV. Die kritische Prüfung zweier für die technische Gewinnung von Vanadinsäure aus vanadinarmen Erzen angegebener Verfahren, nämlich einer Säureextraktion und einer schwefelalkalischen Extraktion, hatte das Ergebnis, daß eine vollständige Gewinnung aus solchen Erzen nach den bisherigen Methoden noch nicht möglich ist. Es gelang zwar, die Säureextraktion im Gegensatz zu früheren Methoden durch längere Versuchsreihen derartig zu verbessern, daß die Gewinnung der Laugen zwar wirtschaftlich vollständig durchführbar erscheint, die vollständige Gewinnung des Vanadins aus diesen Laugen ist jedoch in rationeller Weise auch jetzt noch nicht geglückt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer-Semester 1929 bis zum Abschluß des Winter-Semesters 1930/31 im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium von Prof. Dr. A. Rosenheim, Berlin N., ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Rosenheim, sage ich für die Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen ganz besonderen Dank.

Lebenslauf.

Ich bin am 26. August 1905 als Sohn des Kaufmanns Artur Friedländer in Kattowitz geboren. Dortselbst besuchte ich zunächst drei Jahre die Bürgerschule, sodann sechs Jahre das humanistische Gymnasium, um im Jahre 1924 an dem deutschen Minderheits-Gymnasium als Extraner das Abiturienten-Examen abzulegen. Anschließend besuchte ich an den Universitäten Freiburg, Heidelberg, Berlin die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

Rosenheim, Schlenk, Borenstein, P. Pringsheim, Marckwald, Wieland, Freudenberg, H. Pringsheim, Nernst, Mie, Lenard, Wehnelt, Freundlich, Dessoir, Köhler, Maier.

Meine Verbandsexamina bestand ich in Berlin bei den Herren Professoren Marckwald, Rosenheim und Bodenstein.

Erwin Friedländer.